G. Lunge

Schwefelsäure-fabrikation

II

Friedr. Vieweg & Sohn
Braunschweig

65
2

Neues Handbuch der Chemischen Technologie
Herausgegeben von Dr. C. Engler
12

Handbuch
der
Schwefelsäurefabrikation

Von

Dr. Georg Lunge

Zweiter Band



61875

02

225312

2019/000000965

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

XII.

HANDBUCH DER SCHWEFELSÄUREFABRIKATION UND IHRER NEBENZWEIGE

VON

DR. GEORG LUNGE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITER BAND



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1916

V, 70

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

TM

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

ZWEITER BAND

HÜTTENMÄNNISCHES INSTITUT D. KGL. TECHN. HOCHSCHULE BRESLAU * BIBLIOTHEK

Inv.-Nr. G. 612.

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1916

NT 540/2
661.25 (021)
CZ.60819/2
Biblioteka Uniwersytecka Szczecinie
Ch 1467/2
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
-7-
CZ.61975

Alle Rechte vorbehalten.

235/55

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

R 0091/2019

Sechstes Kapitel.

Die Wiedergewinnung der Salpetergase.

Die Wiedergewinnung der Stickstoffoxyde, die in dem aus der letzten Kammer noch austretenden Gasgemische von Stickstoff und etwas überschüssigem Sauerstoff vorhanden sind, ist schon früher als eine für die rationelle Schwefelsäurefabrikation durchaus nötige Maßregel erwähnt worden, die nicht nur mindestens zwei Drittel des Salpeters, sondern auch ganz erheblich (ein Viertel bis ein Drittel) an Kammerraum erspart, das Ausbringen an Schwefelsäure erhöht und das Entweichen von sauren Dämpfen in die äußere Luft verhindert. Es existieren dafür mehrere Wege, welche sämtlich, mit Ausnahme einer einzigen Methode, nur eine kurze Besprechung verdienen. Die einzige wirklich durch die große Fabrikpraxis bewährte und, nach merkwürdig langer Zeit, aber schließlich ganz allgemein von allen gut geleiteten Fabriken eingeführte Methode ist die von Gay-Lussac schon 1827 vorgeschlagene, nämlich die Absorption der Salpetergase durch starke Schwefelsäure.

Die chemischen dabei in Betracht kommenden Tatsachen, nämlich das Verhalten der Oxyde und Säuren des Schwefels und Stickstoffs zueinander, sind im 3. Kapitel, S. 360 ff. ausführlich erörtert worden. Hier haben wir es mit den technischen Mitteln zu tun, die man anwenden kann, um den größten Teil der in den Kammeraustrittsgasen enthaltenen Salpetergase wiederzugewinnen. Wir erinnern daher nur an folgende Reaktionen. Mäßig konzentrierte Schwefelsäure absorbiert aus Gasgemischen kein Stickoxyd, außer wenn Sauerstoff dabei ist, wo dann natürlich höhere Stickoxyde gebildet werden. Salpetrige Säure wird unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure absorbiert nach der Formel:

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O.$$

Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) wird absorbiert unter Bildung sowohl der eben erwähnten Verbindung, wie auch von Salpetersäure:

$$H_2SO_4 + N_2O_4 = SO_2(OH)(ONO) + HNO_3.$$

Nitrosylschwefelsäure wird zersetzt schon durch Wasser allein:

$$2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3,$$

oder durch Wasser und Schwefeldioxyd:

$$2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Der gewöhnlichste Apparat zum Aufhalten der Salpetergase vermittelst konzentrierter Schwefelsäure ist der von Gay-Lussac (welcher

damals konsultierender Chemiker der St. Gobain-Gesellschaft für ihre Schwefelsäurefabrik in Chauny war) im Jahre 1827 zuerst vorgeschlagene Koksturm, der mit vollstem Rechte allgemein mit dem Namen seines Erfinders bezeichnet wird. Die Leichtigkeit, mit der man durch Hilfe dieses Apparates nicht allein mindestens zwei Drittel des sämtlichen Salpeters ersparen, sondern auch noch andere sehr bedeutende Vorteile erzielen kann, hätte, wie man meinen sollte, kurze Zeit nach Bekanntwerden der Erfindung eines so berühmten Chemikers zu ihrer allgemeinen Einführung führen sollen. Aber höchst merkwürdigerweise wurde nicht nur Gay-Lussacs Erfindung überhaupt zum ersten Male im Jahre 1842 (in Chauny) ausgeführt, sondern man mußte auch noch 40 Jahre nach seiner Erfindung sagen, daß die meisten Schwefelsäurefabriken den Gay-Lussacschen Apparat, oder überhaupt irgend welchen Salpetergas-Aufhalter, nicht besaßen, und daß manche, die ihn früher angelegt hatten, ihn sogar wieder abgeschafft hatten!

Die Schuld daran trug der Umstand, daß man damals nur die Denitrierung der Nitrose durch Verdünnung kannte, und daß man meinte, die Kosten der Konzentration, der Säurehebung usw. betrügen beinahe ebensoviel als die Ersparnis an Salpeter. Daß diese Ersparnis, die man übrigens meist viel zu gering anschlug, nicht der einzige Vorteil des Absorptionsturmes sei, das wollte damals den Fabrikanten nicht einleuchten. Erst die große Teuerung des Chilisalpeters, welche von 1868 bis 1870 eintrat, führte wieder auf den Gegenstand zurück, und da man auch um diese Zeit auf dem Kontinent die Zusammensetzung der Kammergase, den Kammerraum usw. genauer zu studieren anfing, wobei die Vorteile eines Überschusses von Salpetergasen in den Kammern, damit also zugleich des Absorptionsapparates für diesen Überschuß, in die Augen sprangen, so begann man solche Türme wieder anzulegen, um so mehr als einzelne Fabriken sie überhaupt nie aufgegeben hatten und sich dabei sehr gut standen.

In England, wo man sich weniger mit der Theorie befaßte, war inzwischen eine andere praktische Erfindung gemacht worden, welche die einzige wesentliche Schattenseite des Gay-Lussacschen Absorptionsturmes, die vorher bestehende Notwendigkeit einer Wiederkonzentration der behufs Denitrierung verdünnten Säure dieses Turmes, vollständig aus dem Wege schaffte, nämlich der Gloverturm. Während noch in den 60er Jahren des 19. Jahrhunderts sehr wenige Fabriken in England überhaupt ihre Salpetergase absorbierten, haben sich seitdem allmählich alle größeren und besseren Fabriken dazu entschlossen, den Gay-Lussacschen Absorptionsturm, und zwar fast immer verbunden mit dem Gloverschen Denitrierungsturm, einzuführen. Daß es noch einzelne Ausnahmen geben mag, ist sehr wahrscheinlich; wir reden aber hier nur von einigermaßen rationell geleiteten Fabriken.

Gay-Lussacs Absorptionsturm für Salpetergase[1])

besteht aus einer am Ende des Kammersystems angebrachten, mehr hohen als weiten Kammer (einem Turm), deren Wände aus einem der Schwefelsäure

[1]) In bezug auf viele für Reaktionstürme vorgeschlagene (und teilweise erfolgreich ausgeführte) neue Konstruktionen verweisen wir auf die im 5. Kapitel beschriebenen, zum Ersatz der Kammern vorgeschlagenen Türme (S. 692 und 722), sowie auf Vorschläge in bezug auf Denitrierungstürme (Glovertürme), weiter unten.

widerstehenden Material gemacht sind, und deren Inneres mit einem Material gefüllt ist, das eine sehr große Oberfläche gewährt. Dadurch wird ein von oben in den Turm gelangender Strahl von Schwefelsäure in kleine Tropfen zerteilt; zugleich wird durch die lockere Füllung der in dem Turm aufsteigende Gasstrom in viele einzelne Strahlen zerteilt und um so mehr die Berührung des Gases mit den Schwefelsäuretropfen und der die Oberfläche des Füllungsmaterials bedeckenden Säure befördert. Das Prinzip, welches hierbei angewendet wird, ist genau dasselbe, welches schon früher bei den „Skrubbers" der Gasfabriken angewendet worden war, um das Leuchtgas durch Waschen mit Wasser von Ammoniaksalzen zu befreien, und welches auch bei der Kondensation der Salzsäure in der Sulfatfabrikation angewendet wird (s. Band II). Es besteht immer darin, möglichst viele Berührungspunkte zwischen dem Gase und dem Absorptionsmittel herzustellen, und dadurch die absorbierbaren Substanzen möglichst aus dem Gase auszuwaschen; oder man kann sich den Inhalt des Turmes als ein Filter vorstellen, welches nur das untätige Gas durchläßt, aber das mit dem Absorptionsmittel in Wechselwirkung tretende zurückhält.

Der Grund, warum man einem solchen Apparat die Form eines Turmes gibt, also ihn bedeutend höher als weit macht, ist der, daß bei Apparaten von bedeutendem Horizontalquerschnitt es sehr schwierig ist, den verhältnismäßig immer dünnen Strahl der absorbierenden Flüssigkeit gleichmäßig über den ganzen Querschnitt zu verteilen, und daneben auch noch das Gas zu zwingen, der Flüssigkeit zu begegnen. Selbstverständlich hat das Gas immer die Tendenz, gerade da in die Höhe zu steigen, wo ihm der Weg nicht durch eine Flüssigkeit versperrt oder verengt ist, und nur bei ziemlich engen Säulen des Füllungsmaterials wird man es vermeiden können, daß nicht die Flüssigkeit fast ganz an einigen Stellen des Turmes herunterrinnt, während das Gas gerade an den anderen Stellen desselben hinaufsteigt, die beiden also in zu geringe Berührung kommen und die Flüssigkeit unten nur wenig beladen mit absorbierbaren Stoffen ankommt, während das Gas oben noch reich beladen mit diesen Stoffen entweicht.

Es ergibt sich daraus der Grundsatz: im allgemeinen einen Apparat für Gasabsorption, wie sie hier in Frage kommt, nur so weit zu machen, daß dem Zuge durch die Füllung kein Hindernis erwächst, und den nötigen Kubikinhalt der absorbierend wirkenden Füllung durch größere Höhe des Turmes herzustellen. Man erreicht dabei zugleich noch einen anderen Zweck: daß nämlich das Gas, wenn es unten in den Turm eintritt und mit absorbierbaren Teilen reich beladen ist, eine Flüssigkeit antrifft, welche schon viel von diesen Teilen enthält, also nicht so leicht mehr noch etwas davon aufnimmt, außer wenn ihr eine reichliche Zufuhr davon geboten wird, wie es aber gerade unter diesen Umständen der Fall ist. Auf der anderen Seite trifft das Gas hoch oben im Turm, wenn es seiner absorbierbaren Teile schon fast ganz beraubt ist, ganz frische Flüssigkeit an, welche solche Teile auch aus einem armen Gase noch aufzunehmen die Energie besitzt, während eine schon teilweise gesättigte Flüssigkeit auf solch ein armes Gas gar keine Wirkung mehr auszuüben imstande wäre. Daraus ergibt sich die von der Praxis vollauf bestätigte Folgerung, daß man gleichzeitig gesättigte Absorptionsflüssigkeiten und Erschöpfung der Gase nur durch eine ziemlich große Höhe der Türme erreichen könne.

Man kann zwar eine bedeutende vertikale Absorptionsschicht auch dadurch erreichen, daß man zwei Türme nebeneinander stellt, das oben aus dem ersten Turm austretende Gas in einem Rohr nach unten leitet und es wieder in dem zweiten Turm nach oben aufsteigen läßt. Im allgemeinen ist jedoch diese Einrichtung nicht zu empfehlen, und zwar aus zwei Gründen. Erstens erleidet man dadurch einen Verlust an Zugkraft, weil man dem Gase die für den Zug schädliche Richtung nach unten auf einem Teil seines Weges anweisen muß, und seine Reibung in dem Verbindungsrohr groß ist; zweitens erlangt man dabei allerdings leicht eine vollkommene Auswaschung des Gases, aber nicht zugleich eine gesättigte Absorptionsflüssigkeit, sondern man muß beide Türme mit Flüssigkeit speisen und erhält diese im Durchschnitt nur halb so gesättigt, als wenn man einen Turm von der Höhe beider mit einem einfachen Flüssigkeitsstrahle gespeist hätte. Nur wo es auf die Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit nicht ankommt, ist es oft bequemer, zwei Türme hintereinander, als einen doppelt so hohen Turm anzuwenden. Neuerdings, wo man die Gay-Lussactürme weit mehr Arbeit als früher verrichten läßt, muß man allerdings in vielen Fabriken zwei Türme anlegen, und speist dann den ersten mit der vom zweiten ablaufenden Säure, die man zu diesem Zweck wieder heben muß. Keinesfalls ist es anzuraten, wie man es in vielen Büchern und in manchen unzweckmäßig angelegten Fabriken findet, den Absorptionsturm, aus übel angebrachter Sparsamkeit, von doppeltem Horizontalquerschnitt anzufertigen, durch eine Vertikalwand in zwei Teile zu teilen und das Gas in einer Abteilung hinauf- und in der anderen herabgehen zu lassen. Man erreicht dabei nur eine unbedeutende Ersparnis in der Anlage gegenüber derjenigen zweier Türme oder eines doppelt so hohen Turmes; man opfert dagegen diejenige Hälfte des Turmes, in welcher das Gas absteigt, fast ganz nutzlos auf, weil hier, wo das Gas und die Flüssigkeit sich in derselben Richtung bewegen und sehr wenig Reibung zwischen ihnen stattfindet, erfahrungsgemäß auch ihre gegenseitige Wirkung höchst unbedeutend ist, beide meist friedlich in gesonderten Strömen nebeneinander hinuntergehen, und unten fast ganz unverändert ankommen. Man kann nur dann die Einrichtung eines Doppelturmes gebrauchen, wenn man in diesem die Zwischenwand ganz durchgehend macht, und das Gas aus der einen Abteilung durch ein besonderes Rohr nach unten führt, um es auch in der zweiten nach oben aufsteigen und dem Säureregen begegnen zu lassen. Dies stimmt dann mit der Einrichtung zweier nebeneinander liegender Türme überein.

Weiter unten werden wir Vorschläge zur Verwendung von zwei Gay-Lussactürmen für spezielle Zwecke mitteilen.

Was die Weite des Absorptionsturmes betrifft, so muß man berücksichtigen, daß ein solcher erheblich weiter sein muß, als ein leeres Rohr, welches für den Gasstrom vollständig genügen würde, nicht allein, weil die Füllung des Turmes einen bedeutenden Teil seines Querschnittes in Anspruch nimmt und nur der geringere Teil desselben als lichte Öffnung bleibt, sondern auch darum, weil die Füllung absichtlich so eingerichtet sein muß, um den Gasstrom in möglichst viele einzelne, fortwährend in ihrem Wege abgelenkte Strahlen zu zerteilen, und ihn einer möglichst großen Reibung an den mit Absorptionsflüssigkeit benetzten Oberflächen der Füllung auszusetzen. Der Turm muß also entsprechend weiter sein, um auch dieser absichtlich ver-

mehrten Reibung Rechnung zu tragen. Ferner ist auch dies in Berücksichtigung zu ziehen: je langsamer der Gasstrom ist, um so mehr Zeit wird für die Wirkung der Absorptionsflüssigkeit gegeben, und um so vollkommener wird diese sein; man müßte demnach dem Turm gerade einen recht weiten Querschnitt geben, um den Gasstrom zu verlangsamen, und wenn man auch darin aus den oben entwickelten Gründen nicht sehr weit gehen darf, so ergibt sich doch daraus der Schluß, daß man eine Art Mittelweg innehalten muß; man soll den Turm weit genug machen, um den Zug nicht zu behindern, und um dem Gase hinreichende Zeit zur Berührung mit der Flüssigkeit zu lassen, aber nicht so weit, daß die Flüssigkeit sich nicht mehr gleichmäßig verteilen ließe, und das Gas ihr ausweichen könnte. Berechnungen lassen sich natürlich über die richtige Weite unmöglich anstellen; es kann nur die praktische Erfahrung entscheiden. Früher nahm man an, daß gewöhnliche, mit Koks gefüllte Gay-Lussactürme nicht viel über 2 m weit sein dürften, um eine gleichförmige Verteilung der Gase und der Säure zu erreichen, aber neuerdings hat man Türme von über 4 m Weite gebaut, und will auch bei diesem großen Querschnitt keine Nachteile gespürt haben.

Die Dimensionen des Gay-Lussacturmes richten sich notwendigerweise nach denjenigen des Kammersystemes; man kann seinen Kubikinhalt im Minimum auf 1 Proz. von demjenigen des Kammerraumes annehmen. Für Systeme von 4000 bis 6000 cbm Inhalt sollte man allerwenigstens einen Turm von 1,8 m Durchmesser, bzw. Seite, und 15 m Höhe haben; für ein solches von 2000 bis 3000 m genügt ein Turm von 1,2 bis 1,5 m Durchmesser und 12 m Höhe. Besser macht man in beiden Fällen den Turm noch 3 m höher als angegeben; man wird um so mehr an Absorptionssäure sparen, je höher der Turm ist, und einen je längeren Weg sie mithin zu machen hat. Das Obige bezieht sich übrigens auf den Betrieb mit Kiesen und Blende; bei Rohschwefel braucht der Turm nicht über 8 m hoch zu sein.

Unzweifelhaft gestattet ein größerer Raum zur Absorption, etwa 2 Proz. vom Kammerraum, mit bedeutenderer Ersparnis an Salpeter als obige Abmessungen zu arbeiten; bei größeren Kammersystemen wird man aber diesen Raum jedenfalls auf zwei Türme verteilen müssen. In der Tat hat man positive Erfahrungen derart an vielen Orten gemacht. So fiel z. B. in der chemischen Fabrik zu Jarrow, als der Kubikinhalt der Gay-Lussactürme auf 90 Kubikfuß für jede wöchentlich verbrannte Tonne Pyrit (d. i. 2 Proz. des Kammerraumes) gebracht wurde, der Salpeterverbrauch von 1,45 auf 1,05 Tle. für 100 Tle. Pyrit. Ähnliche Erfahrungen habe ich aus Runcorn gehört.

Das System Nr. I in Oker hat drei parallel geschaltete Gay-Lussactürme, jeder von 1,16 m Durchmesser und 11,68 m hoch, von 37,02 cbm Inhalt = 1,09 Proz. des Kammerraumes. Die anderen vier Systeme haben ähnliche Türme, die 1,30—1,45—1,70—0,96 Proz. des Kammerraumes enthalten. Sie sind mit Koks ausgesetzt und werden mit 100 bis 130 Proz. der Tagesproduktion an Säure von 60° Bé berieselt. In einem Falle ist noch ein kleiner Plattenturm vorgeschaltet, was sehr gute Resultate ergeben hat (s. u.). Die neuesten deutschen und französischen Fabriken gehen sogar bis zu 3 Proz. des Kammerraumes.

Auf den verschiedenen, der Gesellschaft von Saint-Gobain, Chauny und Cirey gehörigen Fabriken betrug der eigentliche wirksame Arbeitsraum (d. h. der mit Koks erfüllte Raum) der Gay-Lussactürme früher etwas über

5 cbm für je eine Tonne Pyrit, der in 24 Stunden verbrannt wurde, oder 0,7 bis 1 Proz. des Kammerraumes. Neuerdings ist dieser Raum sehr vergrößert worden und beträgt jetzt 13 bis 15 cbm für eine Tonne Pyrit, oder 2 bis 3 Proz. des Kammerraumes. Dies schließt also den Raum unterhalb des Rostes, denjenigen oberhalb des Koks und den durch das Ziegelfutter beanspruchten Raum nicht mit ein, während man sonst meist den ganzen Raum innerhalb des Bleimantels rechnet. Dieser große Raum erklärt sich durch den dort bestehenden Intensivbetrieb; vgl. S. 680, 683, 787 usw.

Die Fundamente des Turmes müssen selbstverständlich sehr solid, wenn möglich so konstruiert sein, daß etwa überfließende Säure sie nicht beschädigt. Man macht sie gern so hoch, daß das Gas aus der letzten Kammer nicht abwärts zu steigen braucht, um in den Turm einzutreten; doch würde dies bei sehr hoch fundamentierten Kammern bedeutende Schwierigkeiten und Kosten verursachen, und man baut dann den Turm nur so hoch vom Boden, daß von seinem Boden Fall für ein Säurereservoir und von diesem nach dem Druckkessel für die Nitrose bleibt.

Meist bestehen die Fundamente aus massivem Mauer- oder Steinwerk, oder aber aus einem 0,5 m dicken, auf zwei starken Pfeilern ruhenden Gewölbe. Zuweilen nimmt man gußeiserne Säulen, auf welche schmiedeeiserne oder gußeiserne Träger gelegt werden; über diesen folgen dann T-Eisen oder Eisenbahnschienen, so eng zusammengelegt, daß sie einen zusammenhängenden Boden bilden. Alles Eisen-, Ziegel- oder Steinwerk muß mit (oft erneuertem) Teeranstrich versehen und oben noch mit einem Bleiblech abgedeckt werden, welches alle heruntertropfende Säure von den Pfeilern weg an einen unschädlichen Ort ableitet. Auch bei den Glovertürmen muß man mit den Fundamenten ähnlich verfahren.

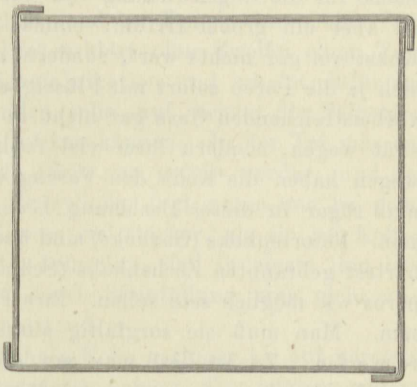
Das Gerüst von Gay-Lussactürmen wird zuweilen aus Winkeleisen, aber häufiger aus Holz gemacht. Bei eckigen Türmen werden diese Gerüste auf die bekannte, auch aus den später folgenden Zeichnungen ganz deutliche Weise errichtet. Für zylindrische Türme von mäßigem Querschnitt macht man am zweckmäßigsten ein Gerüst aus vier Ständern, welche in den Ecken eines Quadrates stehen; an diesen sind alle 2 m hoch gußeiserne Konsolen befestigt, von denen an Haken breite Eisenreifen (etwa 8 cm breit) herabhängen, welche sich eng an den Turm anschließen und den Bleimantel unterstützen. Türme von großem Querschnitt baut man wie runde Glovertürme (s. u.).

Das Holzgerüst muß bei Gay-Lussactürmen (und noch mehr bei Glovertürmen) ebenso sorgfältig vom Blei entfernt gehalten werden, wie bei den Bleikammern selbst (S. 631 usw.).

In den meisten Fällen macht man den Gay-Lussacturm aus Blei. Das Blei wurde früher in kontinentalen Fabriken oft unnötig dick genommen (6 bis $12^1/_2$ mm), in englischen oft nicht mehr als 3 mm stark, selbst nur 2,6 mm, wie die Kammern selbst; besser aber doch $3^1/_2$ mm, mit etwas stärkerem Boden. Es ist kein Grund vorhanden, warum man stärkeres Blei nehmen sollte; die Gase und die Säure sind in dem Apparat ganz kalt oder nur ganz mäßig warm, sollen in der Tat so kalt wie möglich sein, und der Seitendruck der Koks ist bei richtiger Schichtung nicht so stark, daß er Besorgnis einflößen könnte. Ohnehin ist ja die Bleiwand notwendigerweise immer durch

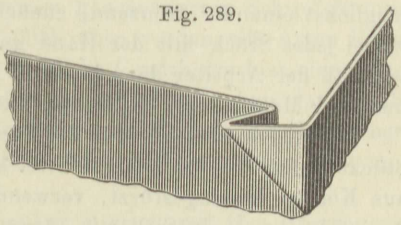
ein Gerüst gestützt. Man findet runde und viereckige Türme; die ersteren brauchen weniger Blei für den gleichen Querschnitt. Häufig findet man sie mit Ziegeln inwendig ausgekleidet, welche beim Einfüllen der Koks trocken mit eingesetzt werden; man nimmt dazu oft nur 25 mm dicke Fliesensteine, um nicht zu viel Raum wegzunehmen. Der Zweck davon ist der, zu verhindern, daß bei dem unvermeidlichen Setzen der Koksfüllung ein scharfes Stück einen Riß in das Blei machen könnte. An sich wäre es wohl kaum der Mühe wert, wegen einer so unbedeutenden Sache, der sich so leicht durch Auflöten eines Flickens Blei abhelfen läßt, die Kosten der Ziegelauskleidung zu unternehmen, und dabei zugleich den Turm faktisch um so viel enger zu machen; den Seitendruck der Koks verhindert man nur, wenn man mindestens eine ganze Ziegelstärke (0,225 m) zur Auskleidung verwendet, was man oft doch nicht tut, weil es gar so viel Raum wegnimmt. Allerdings ist nicht zu leugnen, daß die mit Ziegeln ausgekleideten Türme reinlicher als die nicht ausgekleideten aussehen, bei denen man oft Ausbiegungen durch Koksstücke bemerken kann.

Fig. 288.



Bei viereckigen Türmen sollen die die Seiten bildenden Bleitafeln von oben bis unten aus einem Stück sein und an den Ecken umgebogen werden, um mit der nächsten Seite zusammengelötet zu werden (Fig. 288). Man legt am besten die zusammengerollte Tafel auf die Höhe des Turmbodens und wickelt sie ab, indem man den übrig bleibenden Teil der Rolle, sowie sie aufsteigt, unterstützt und während des Aufrollens die Bleilappen an ihren Stellen anbringt. Dies ist viel sicherer als das umgekehrte Verfahren, wo man die ganze Rolle auf die Höhe bringt und sie sich allmählich nach unten abwickeln läßt, unter Anbringung der Lappen. Der Überstand muß hier, wie auch bei den Glovertürmen, nach außen liegen, weil sonst das Blei hier sehr schnell zerstört wird. Der Boden wird aus einer einzigen Tafel gemacht, deren Kanten aufgebogen werden, um das Schiff zu bilden; die in den Ecken übrig bleibenden Stücke werden nicht ausgeschnitten, sondern das Blei wird nur umgefaltet, so daß hier keine Lötung notwendig ist (Fig. 289).

Fig. 289.



Runde (zylindrische) Türme werden aus einzelnen Bleiringen oder Trommeln zusammengesetzt, welche übereinander mittels Laschen an den senkrechten Ständern angenagelt, oder noch besser in der Art befestigt werden, daß man den Überstand der Lötnaht über die an den Ständern aufgehängten Eisenreifen (S. 814) herüberbiegt. Dies schützt die Reifen gegen die Säure und stützt zugleich den Turm sehr gut. Wenn mehr als vier Ständer vorhanden sind, so muß man einen derselben während des Baues auslassen, um die Bleitrommeln einführen zu können.

In Südfrankreich findet man auch achteckige, aus Volvic-Lava wie ein Salzsäure-Kondensationsturm erbaute Gay-Lussactürme ohne Bleimantel.

Die innere Füllung (Aussetzung) der Gay-Lussactürme bestand früher fast immer und besteht auch heute noch vielfach aus Koks. Dieses Material wurde früher allgemein als das beste für den vorliegenden Zweck dienliche angesehen, weil seine unregelmäßige Gestalt und rauhe Oberfläche dem Gase eine große Berührungsfläche mit der Flüssigkeit darbietet. Auch ist das verhältnismäßig geringe Gewicht des Koks ein Vorteil gegenüber einer Füllung aus Glas, Steinzeug, Kieseln u. dgl. Zwei Vorteile jedoch, die man für Koks ebenfalls in Anspruch nimmt, sind in Wirklichkeit nicht vorhanden. Der eine ist der, daß die Koks infolge ihrer Porosität eine große innere Oberfläche für die Gegenwirkung von Gas und Flüssigkeit darbieten sollen. Das ist aber ein großer Irrtum; einmal sind poröse Koks überhaupt für einen Koksturm gar nichts wert, sondern nur ganz dichte, und zweitens würden sich ja die Poren sofort mit Flüssigkeit vollsaugen, die mit dem außen daran vorbeistreichenden Gase gar nicht in Berührung kommt. Nicht ihrer Porosität wegen, sondern ihrer viel rauheren und dadurch größeren Oberfläche wegen haben die Koks den Vorzug vor Glas- und Tonscherben usw. Man muß sogar in dieser Beziehung höchst sorgfältig in der Auswahl der Koks sein. Retortenkoks (Gaskoks) sind überhaupt gar nicht zu gebrauchen, nur die härtest gebrannten Zechenkoks (Schmelzkoks), welche klingend und so wenig porös wie möglich sein sollen. Ihre Farbe soll silberweiß, nicht mattschwarz sein. Man muß sie sorgfältig aussuchen, und alle mattschwarzen Stücke verwerfen. Zuerst liest man nur die großen Stücke aus, welche oft 30 cm und darüber lang sind; diese werden in regelmäßigen horizontalen Schichten, möglichst einander kreuzend, zunächst über dem Rost des Turmes eingelegt, wobei jedes Stück mit der Hand gelegt werden muß, so unbequem es auch ist, daß der Arbeiter dazu bis zum Boden des Turmes herabgelassen werden und sein Material auf demselben Wege erhalten muß.

So wird das erste Drittel des Turmes gefüllt; dann kommen etwas kleinere Stücke, und für das letzte Drittel können noch kleinere, und zwar einfach aus Körben hineingestürzt, verwendet werden; doch kommt nichts hinein, was nicht durch ein Sieb mit 75 mm weiten Maschen von allem Grus befreit worden ist. Wenn ein Koksturm nicht auf das allersorgfältigste gefüllt worden ist, so wird entweder darin der Zug zu sehr gehindert, oder dem Gase zu freier Weg gelassen werden; oder aber, was dann der häufigste und der schlimmste Fall ist, an einigen Stellen ist die Füllung zu lose und die Absorption dadurch schlecht, an anderen aber zu dicht und der Zug dadurch behindert.

Weiche, poröse Koks sind aus zwei Gründen durchaus zu verwerfen: erstens können sie den Druck der darüber lagernden Säule nicht aushalten, sondern werden zermalmt und hindern dann den Zug; zweitens werden solche weiche Koks durch die Nitrose bald angegriffen und in einen dicken Brei verwandelt, welcher ebenfalls in höchst störender Weise auf den Zug wirkt und dazu führen kann, daß man den Turm ausschalten und umpacken muß. Auch teilen solche weiche Koks der Säure monatelang eine dunkelbraune Farbe mit.

Ein oft früher für Koks in Anspruch genommener Vorteil muß eben als unbegründet zurückgewiesen werden, nämlich der, daß er durch die im

Gay-Lussacturm vorhandenen Gase und Flüssigkeiten nicht chemisch angegriffen werde. Im Gegenteil hat Lunge schon vor längerer Zeit gezeigt[1]), daß folgendes der Grund der feststehenden Erscheinung ist, wonach die Nitrose nur unter ganz abnormen Umständen Salpetersäure enthält, selbst wenn in den in den Turm eintretenden Gasen N_2O_4 vorhanden ist. Der Koks reduziert nämlich die ursprünglich aus dem N_2O_4 entstehende Salpetersäure zu Nitrosylschwefelsäure, allerdings nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur, aber rasch und vollkommen bei etwas höherer Temperatur, sage 30 bis 40°. Später[2]) habe ich dann gezeigt, daß diese Wirkung weiter geht und daß auch die salpetrige Säure durch den Koks reduziert wird, indem Stickoxyd und Kohlensäure entstehen. Allerdings geht dies bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur nur sehr langsam vor sich; aber selbst dann ist doch die Wirkung schon merklich, und bei Temperaturen über 70° ist sie sehr stark (3. Kapitel, S. 379). Dies erklärt ohne Zweifel einen Teil der Salpeterverluste bei der Schwefelsäurefabrikation und scheint dafür zu sprechen, daß man eine Füllung anwenden solle, auf welche die Salpeterverbindungen in keiner Weise chemisch wirken können. In der Tat müssen in manchen Fabriken die Kokstürme alle Jahre neu gefüllt werden, und an Orten, wo man die Koksfüllung durch Tonzylinder (vgl. unten und bei dem Gloverturm) ersetzt hatte, wurde die Nitrose viel stärker, als sie bei Koksfüllung gewesen war. Auch Hallwell[3]) bemerkte, daß in einem ihm bekannten Falle bei Ersetzung des Koks durch Steinfüllung eine nicht unbedeutende Ersparnis an Salpetersäure entstand.

Natürlich ist die Einwirkung auf dichten Koks geringer als auf porösen Koks, wie auch meine Versuche direkt erwiesen haben. Der letztere widersteht nicht einmal der Wirkung von reiner konzentrierter Schwefelsäure, ohne seine Struktur zu verlieren. Schließlich aber werden alle Arten Koks allmählich abgenutzt und lange, ehe der wirkliche Gewichtsverlust eine Neufüllung des Turmes nötig machen würde, beeinträchtigt schon der durch Zerfallen eines Teiles Koks gebildete Schlamm den Zug in unerträglicher Weise. Ausspülen des Turmes durch einen starken Wasserstrahl hilft zuweilen, aber lange nicht immer.

Bei sehr hohen Türmen werden bisweilen eiserne, mit Blei überzogene Roste in verschiedenen Höhen eingeschaltet, um den Druck der oberen auf die unteren Koksschichten zu entlasten. Wenn solche Roste nicht sehr sorgfältig eingerichtet werden, wie dies bei unseren Zeichnungen gezeigt werden wird, so können sie mit dem Koks heruntergehen, der sich doch immer etwas setzt, und werden dann mehr Schaden als Nutzen stiften.

Ersatz des Koks durch andere Füllmaterialien. Die anerkanntermaßen bei Koksfüllung der Gay-Lussactürme auftretenden Übelstände haben schon vor längerer Zeit Veranlassung zur Anwendung anderer Materialien zur Aussetzung der Türme gegeben. Meist werden dazu kurze Zylinder aus säurefestem Steinzeug angewendet, die wir beim Gloverturm näher beschreiben werden. Auch wendet man Guttmannsche Kugeln oder Bettenhauser Kegel (S. 712) an. Hier sei auch auf die Steinzeugkörper von

[1]) Chem. Ind. 1885, S. 31. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 263.

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie BIBLIOTEKA GŁÓWNA -7-

Kypke (D. R.-P. Nr. 97208) und diejenigen der Friedrichsfelder Tonwarenfabrik (D. R.-P. Nr. 89025 und Fischers Jahresber. 1898, S. 327) verwiesen.

Die Chemische Fabrik Rhenania (Auskunft von 1902) fand, daß bei reiner Zylinderfüllung zu wenig Säurevorrat vorhanden ist, um Unregelmäßigkeiten auszugleichen, und kombiniert daher diese Füllung mit Koks, indem der Turm unten mit Zylindern, oben mit Koks (in nicht zu kleinen Stücken, um Verschlammung zu verhüten) ausgesetzt wird. Mit solchen Füllungen hat man oft viele Jahre ohne Erneuerung gearbeitet.

Die Farbenfabriken vorm. Bayer (D. R.-P. Nr. 241767; Franz. Pat. 421952) verwenden statt der gewöhnlichen Füllungsmaterialien für Absorptionstürme filtrierende Schichten von Sand, Holzkohle u. dgl. Auf der unteren Seite der Filter ist eine große Anzahl von Spitzen angebracht, an denen sich die filtrierte Flüssigkeit ansammelt und auf den nächst darunterliegenden Filtereinsatz auftropft. Für den Durchgang der Gase sind senkrechte Röhren angebracht.

Eine passende Anordnung des Füllungsmaterials für Gay-Lussactürme, Glovertürme usw. beschreibt das Engl. Pat. 28004 von 1910 von Green und der Huncoat Plastic Brick and Terra Cotto Co.; siehe weiter unten bei dem Gloverturm.

Das Engl. Pat. 26269 von 1913 von der Nitrogen Products and Carbide Co. Lim. und H. Nielsen beschreibt eine Auskleidung für Absorptions-, Reaktions-, Misch- und Kühltürme, bestehend aus Stücken mit drei oder mehr Armen oder Klingen, die von einer Zentralbüchse ausstrahlen. Die Klingen können gerade oder schraubenförmig, und glatt oder geriffelt sein. Die Zentralbüchse kann mit oder ohne ein Zentralloch sein. Man kann die Stücke billig herstellen, indem man ein plastisches Material durch eine Form preßt.

Die Ribbertschen Braunkohlen- und Tonwerke (D.G.-M. Nr. 573710) versehen die Füllkörper auf ihrer gesamten Oberfläche mit Rillen und Drachenzahn ähnlichen Vorsprüngen.

Volberg (D. R.-P. Nr. 265724) empfiehlt zur Füllung großer Reaktionsräume Schamottzylinder, die mit Holzkohle oder Koks ausgefüllt und gegeneinander versetzt aufgebaut sind. Für den Durchgang der Gase ist sowohl durch diese Füllung hindurch wie auch zwischen ihr und der Zylinderwand Raum vorhanden.

Raschig (Engl. Pat. 6288 von 1914) füllt Reaktions- oder Absorptionstürme mit kleinen Zylindern, die man einfach in den Türmen hinabfallen läßt und die mithin dort unregelmäßig geschichtet sind.

Andere Formen von Ausfütterung und Füllung, die auch auf Gay-Lussactürme Anwendung finden können, werden weiter unten bei dem Gloverturm beschrieben werden. Die dort zu erwähnenden Tetraeder von Berl und Innes würde man für Gay-Lussactürme aus verbleitem Eisendraht anfertigen.

Auch früher (S. 691) haben wir schon Vorschläge zur Füllung von Reaktionsräumen beschrieben, die auf Gay-Lussactürme angewendet werden können.

Anwendung von Plattentürmen als Gay-Lussacs. Ausgezeichnet bewährt hat sich für den vorliegenden Zweck das Prinzip der S. 693 ff.

beschriebenen Plattentürme. Lüty[1]) gibt Berichte von 11 verschiedenen Firmen, in Deutschland, Österreich, Rußland, England und Amerika, welche Plattentürme als Gay-Lussactürme anwenden und mit deren Leistungen sehr zufrieden sind. Niedenführ[2]) gibt Berichte aus Fabriken, aus denen hervorgeht, daß der Zugverlust bei Plattentürmen nur etwa 1,5 mm, also viel geringer als bei Kokstürmen ist und daß, wenn man beide Türme kombiniert, man mit weniger Salpeter und größerem Säureausbringen arbeitet, als bei Anwendung von Koks-Gay-Lussacs allein, hauptsächlich infolge von Ausgleichung der Störungen im Betriebe.

Am meisten ist es zu empfehlen, einen Plattenturm mit einem darauf folgenden gewöhnlichen Koksturme zu kombinieren, in der Art, daß die frische Schwefelsäure aus dem Gloverturme auf den Koksturm fließt, dort ein wenig Salpetergase aufnimmt und nun zur Speisung des Plattenturmes verwendet wird, in den die Kammergase zuerst einströmen und dabei den größten Teil der Salpetergase abgeben, so daß für den Koksturm nur ein kleiner Rest übrig bleibt. Die Erfahrung hat gezeigt (vgl. unten beim Gloverturme), daß ein verhältnismäßig ganz kleiner Plattenturm den größten Teil der Arbeit zu verrichten vermag, so daß für den Koksturm nur die Zurückhaltung der letzten Reste und die Ausgleichung der unvermeidlichen Ungleichheiten übrig bleibt. Man kann augenscheinlich sehr gut einen größeren Koksturm für mehrere Kammersysteme gemeinschaftlich anwenden, die jedes zunächst ihren eigenen Plattenturm haben, wie dies z. B. in analoger Weise, wenn auch nur mit Kokstürmen, in Griesheim geschieht (s. S. 717 ff.). Ohnehin wird ja jetzt in vielen Fabriken das Kammergas durch zwei Türme geleitet, um die Salpetergase vollkommener zurückzuhalten. Man wird in bezug auf das Kammergas am besten so operieren, daß vor dem Plattenturme noch etwas Druck, aber hinter diesem, also vor dem Koksturme, schon Saugung stattfindet. Ein besonderer Vorzug des hier empfohlenen Systems ist es, daß man wegen der geringen Höhe eines Plattenturmes ihn ganz leicht so aufstellen kann, daß Nitrose aus dem hinter ihm kommenden Koksturme durch natürlichen Fall, also ohne Pumpen, auf den Plattenturm kommt. Endlich ist zu bedenken, daß die gegen den Koks, wegen dessen Wirkung auf Nitrose, zu machenden Einwürfe (S. 379 und 817) bei dem empfohlenen Systeme fortfallen, weil hier sicher die Gase in dem Plattenturme so vollständig abgekühlt und die Stickstoffverbindungen so weit herausgenommen worden sind, daß eine schädliche Wirkung der Koks kaum mehr merklich sein wird. Auch wird auf diesem Wege der dem Plattenturme sonst mit Recht vorgeworfene Nachteil vermieden, daß bei der geringen darin vorhandenen Säuremenge kein genügender Ausgleichungsbehälter für die unvermeidlichen Schwankungen im Zuge und in der Menge der Salpetergase gegeben ist, und daß deshalb die Gase den Plattenturm leicht zu schnell durchstreichen werden.

Nach Niedenführ leistet ein Plattenturm von 5 bis 6 m Höhe soviel wie ein (viel weiterer) Koksturm von 9 bis 12 m Höhe und verursacht dabei nur $^1/_4$ bis $^1/_6$ des Zugwiderstandes des letzteren.

Wie eine durch die Firma P. Spence & Sons im Jahre 1900 eingeleitete Umfrage beweist, worüber im Chem. Trade Journ. 27, 262 berichtet ist, zogen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 485. — [2]) Chem.-Ztg. 1897, Nr. 20.

die meisten englischen Fabrikanten damals noch immer eine Aussetzung der Gay-Lussactürme mit Koks allen übrigen Materialien vor, aber die von ihnen dafür angeführten Gründe sind kaum stichhaltig, und die obige Firma hat sich schließlich selbst für eine verbesserte Ziegel- (Steinzeug-) Aussetzung entschieden. Unfraglich haben so manche der mit Ziegeln oder Zylindern ausgesetzten Türme nicht genügende Dienste geleistet, weil die Aussetzung zu lose geschah und die Oberflächenberührung nicht so gut wie bei Koks war, aber eine lange anderweitige Erfahrung hat es sicher erwiesen, daß die Koks, gegen die sich vom chemischen Standpunkte so viel einwenden läßt, sehr gut durch passend gestaltete Steinzeugkörper, wie Lunge-Rohrmannsche Platten, Guttmannsche Kugeln u. dgl. ersetzen lassen, sowie daß die so ausgesetzten Türme viel kleiner (bis zu einem Zehntel und darunter) als Kokstürme gemacht werden können.

Ausräumen und Umpacken des Gay-Lussacturmes. Da dies bei Kokstürmen nicht selten vorgenommen werden muß und hierbei schon Unglücksfälle durch die darin zurückbleibenden Gase vorgekommen sind, so sind in Deutschland dafür amtliche Vorschriften veröffentlich worden[1]), deren Hauptpunkte folgende sind. Vor dem Beginn der Arbeit ist die Verbindung mit den Kammern usw. vollständig zu unterbrechen, und bei offenbleibender Verbindung mit dem Schornstein der Turm mit Schwefelsäure, dann mit Wasser oder Dampf auszuwaschen, bis der Ablauf höchstens 3° Bé zeigt. Während des Ausräumens muß stets Zug im Schornstein vorhanden sein; beim Ausleeren von unten ist der Turm von der Decke, beim Einsteigen von oben ist er von unten abzusaugen. Geht dies nicht an, so ist die Decke zu entfernen und unten ein großes Loch zu schlagen. Türme mit Koksfüllung sind seitlich von außen zu entleeren, bei hohen Türmen etagenweise. Das Füllmaterial ist sofort zu entfernen. Die Arbeiter sind mit Mundschwämmen, Respirationsapparaten, Gummihandschuhen usw. zu versehen. Vor Ausbringen des am Boden angesammelten Schlammes ist dieser mit Wasser von außen durchzurühren, was man beim Auftreten von nitrosen Gasen wiederholen muß. Lungen- oder herzleidende Arbeiter dürfen bei den Räumungsarbeiten nicht beschäftigt werden.

Die englischen amtlichen Alkali Reports verschiedener Jahre berichten von beim Wiederfüllen eines gut ausgewaschenen und entleerten Gay-Lussacturmes vorgekommenen tödlichen Unfällen, augenscheinlich verursacht durch die in dem alten Ziegelfutter zurückgebliebenen Salpetergase, und empfehlen in allen Fällen, die Ventilation während des Aus- und Einräumens von oben nach unten vorzunehmen.

Der 49. Annual Report (für 1912), S. 12, wiederholt die schon früher gegebenen Vorschriften zur Verhütung von Unfällen beim Ausräumen und Wiederfüllen von Gay-Lussactürmen wie folgt: 1. Auswaschen des Turmes mit starker Schwefelsäure, behufs Entfernung der nitrosen Schwefelsäure vor dem Auswaschen mit Wasser und Ausdämpfen; 2. Aufrechterhaltung eines Luftzuges nach unten hin, um stets die etwa vorhandenen Gase so schnell wie möglich von den bei der Arbeit beschäftigten Leuten fern zu halten; 3. Verwendung eines von der United Alkali Company konstruierten „Sicher-

[1]) Chem. Ind. 1893, S. 461.

Fig. 290.

Schnitt A—B

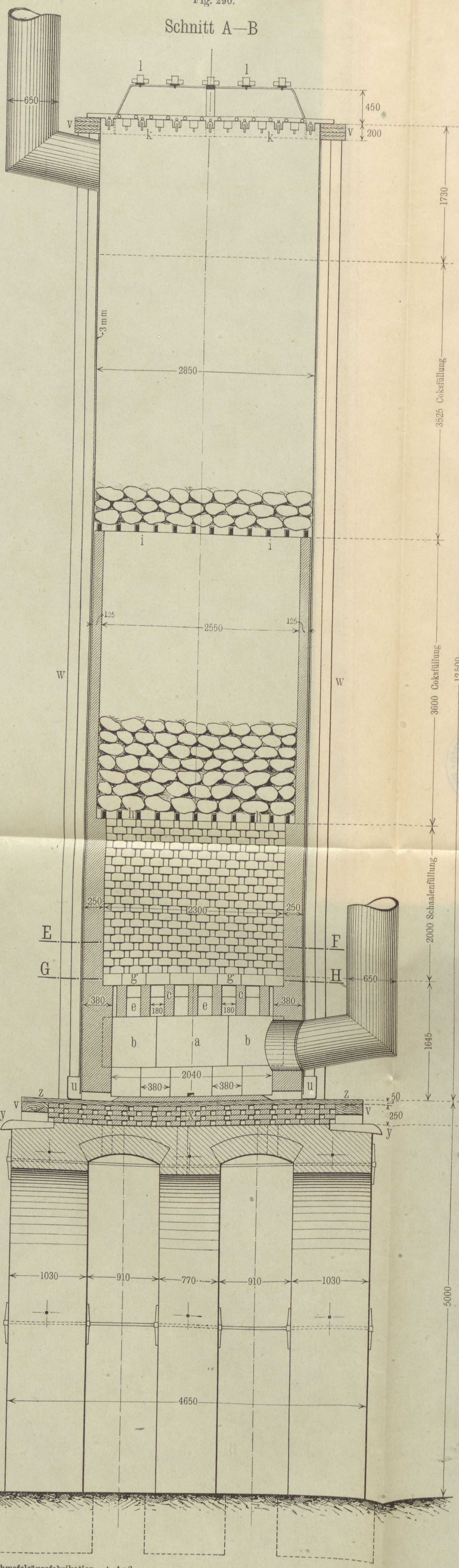
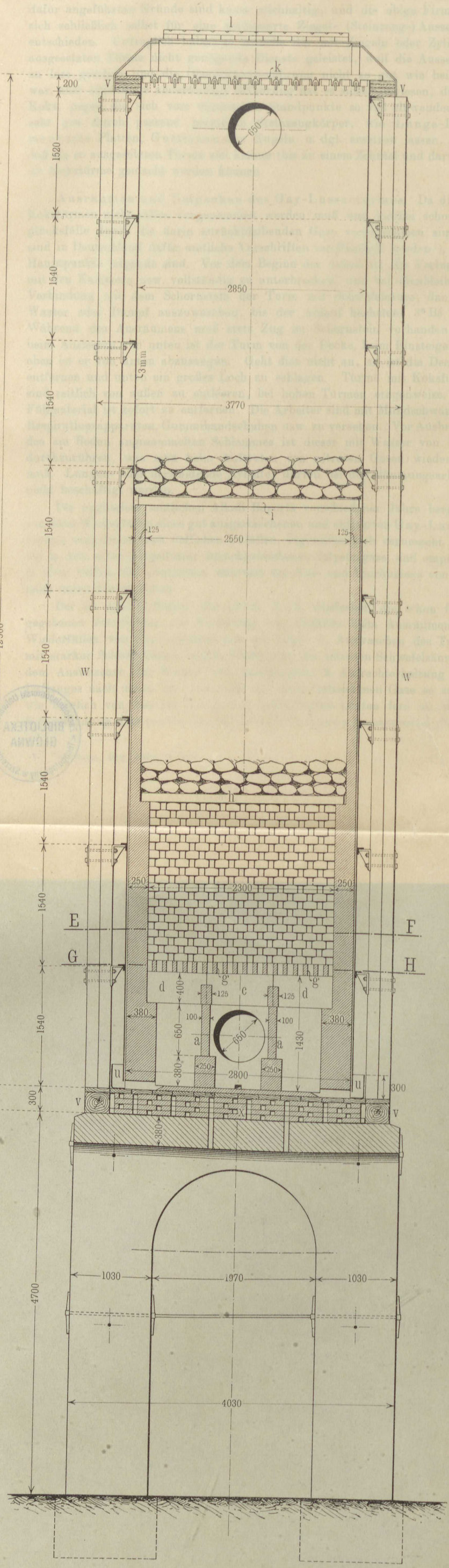


Fig. 291.

Schnitt C—D



Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig.

Fig. 292.

Schnitt E—F

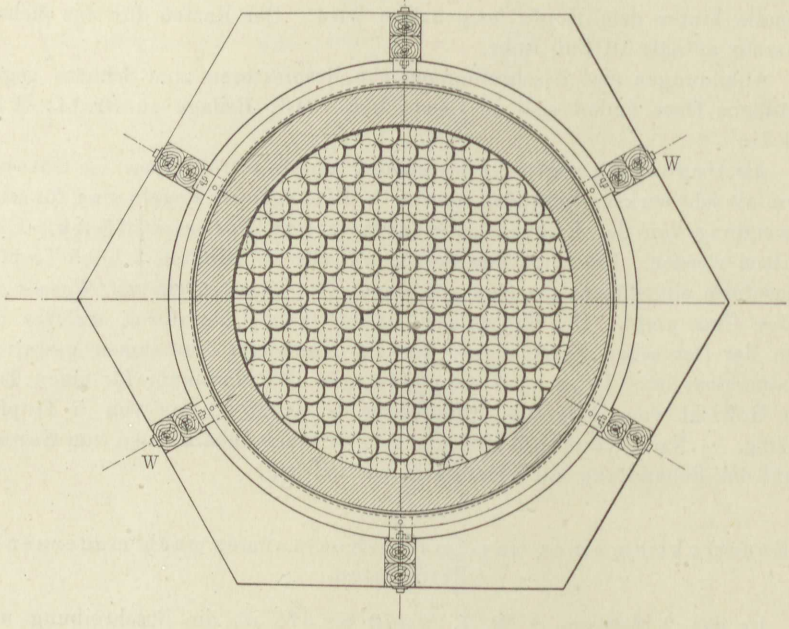
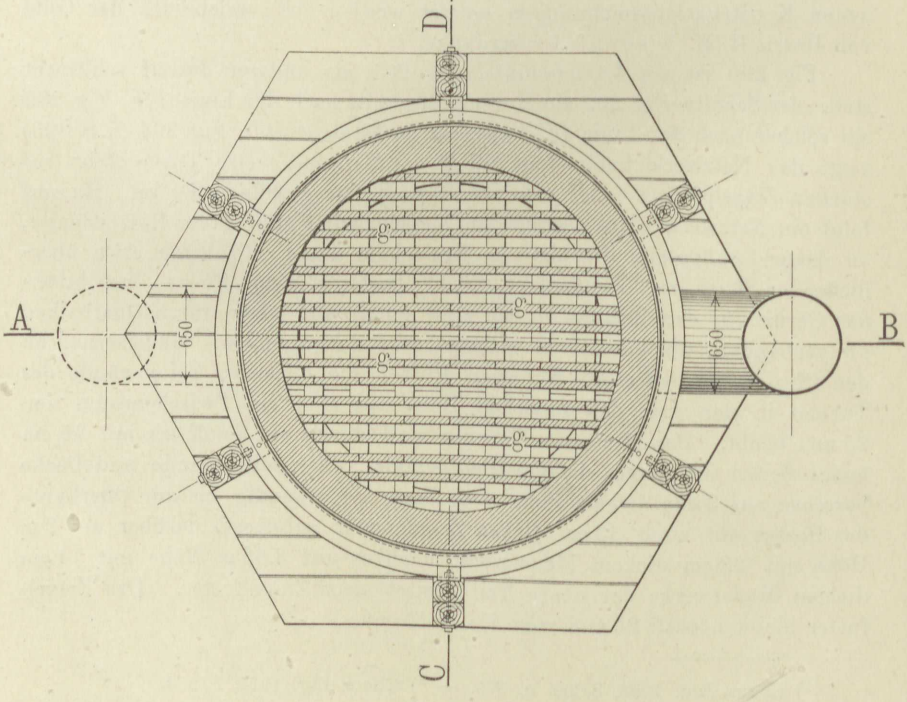


Fig. 293.

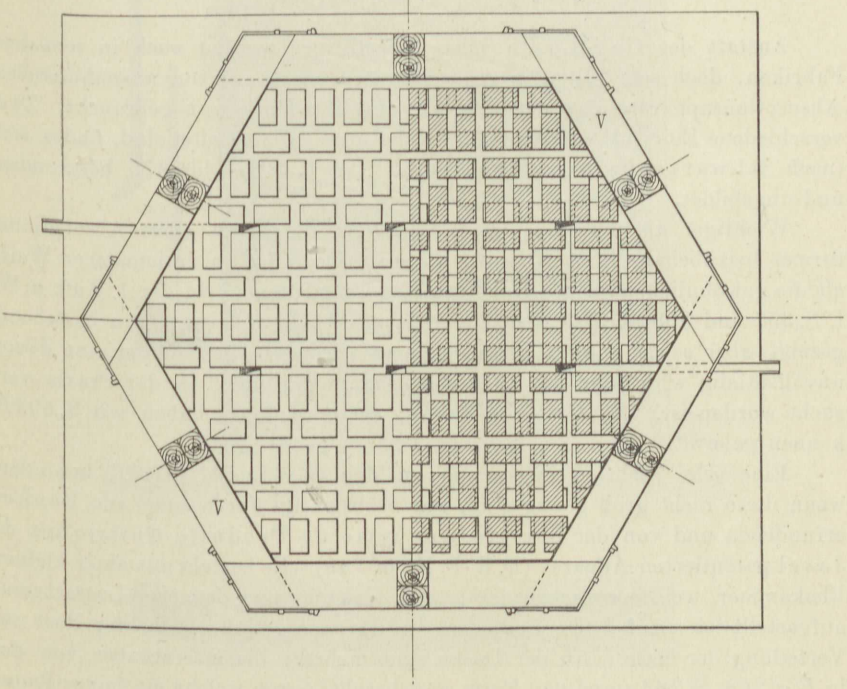
Schnitt G—H



Der Bleiboden wird durch dünne säurefeste Platten geschützt. Auf diese kommen Pfeiler *a*, *b*, welche den Steinzeugrost *cd* tragen. Dieser besteht aus je drei Stücken, welche durch die Falze der Pfeiler in der aus der Zeichnung sichtbaren Weise gehalten werden. Die Träger sind 125 mm breit, 0,4 m hoch und lassen 175 mm breite Spalten *ee* übrig. Diese werden durch die Ziegel *gg* überbrückt, welche die bis auf 2 m Höhe aus Zylindern gebildete Aussetzung tragen. Die Zylinder sind, wie in Fig. 292 gezeigt, so eingesetzt, daß jeder derselben auf dem Kreuzungspunkte von vier anderen

Fig. 294.

Grundrifs vom Netzwerk



Mafsstab 1:50

Zylindern steht. Hierauf folgt ein mit Blei überzogener eiserner Rost *hh* (40 × 100 mm), darauf 3,65 m Koksfüllung, dann ein anderer Rost *ii* und wieder beinahe 3,65 m hoch Koksfüllung.

Die Decke wird aus einer niedrigen Bleischale von 5 mm dickem Blei und 50 mm Tiefe gebildet, mit einer Anzahl von Säureverschlüssen *kk*, die mit kleinen Bleikappen bedeckt sind und von den langen Röhren *ll* gespeist werden, die eine der zu speisenden Anzahl von Wasserverschlüssen gleiche Zahl von Ablaufschnauzen besitzen. Der ganze Turm ist 2,85 m im Durchmesser und 12,5 m hoch (Blei zu Blei); die Eintritts- und Austrittsöffnungen sind beide 0,65 m weit.

Falding gibt in Min. Ind. VII, S. 691 eine Zeichnung eines Gay-Lussacturmes, der nach ganz ähnlichen Prinzipien konstruiert ist.

Laterne. Im Eintritts- und Austrittsrohre jedes Gay-Lussacturmes müssen zur Beobachtung der Farbe der Gase vor ihrem Eintritt in den Turm und nach ihrem Austritt aus demselben entweder Glasscheiben einander gegenüber eingesetzt werden, oder ein Teil von jedem der beiden Rohre muß aus einem Zylinder von Glas bestehen. Vor dem Eintritt in den Turm sollen die Gase rötlich gefärbt, nach dem Austritt aus demselben sollen sie farblos sein. Sehr gut läßt sich dies bemerken, wenn man diese „Laterne" aus einem 2 m langen Bleikasten herstellt, in dessen entgegengesetzte Enden Glasscheiben eingesetzt sind.

Andere Salpeter-Wiedergewinnungsapparate nach dem Gay-Lussacschen Prinzipe.

Anstatt des Gay-Lussacschen Koksturmes werden auch in manchen Fabriken, doch sehr selten in größeren, und überhaupt nur ausnahmsweise, Absorptionsapparate von der Art Woulfscher Flaschen gebraucht. Zwei verschiedene Einrichtungen derart, welche jetzt ganz veraltet sind, finden sich (nach Schwarzenberg) in der 1. Aufl. d. W. I, S. 377 bis 379 beschrieben und abgebildet.

Wichtiger als dies sind die Vorschläge, die Form eines Absorptionsturmes beizubehalten, aber diesen in billigerer, oder in rationellerer Weise als die gewöhnlichen großen Kokstürme zu konstruieren. In der 1. Aufl. d. W. I, S. 357 und 358 sind zwei solche Apparate, beide aus Tonröhren bestehend, gezeigt, aber es ist nutzlos, diese nochmals wiederzugeben, da der eine davon unvollständig wirkt und der andere überhaupt gar nicht in der Praxis versucht worden ist. Eine richtige Lösung dieser Aufgabe haben wir S. 693 ff. kennen gelernt.

Eine sehr wichtige Ergänzung zu den Gay-Lussactürmen, besonders wenn diese nicht groß genug sind, war beabsichtigt durch einen von Benker erfundenen und von der Société Anonyme de Produits Chimiques de Javel patentierten Apparat (D. R.-P. Nr. 30749). Er besteht aus einer kleinen Bleikammer, welche zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussacturme aufgestellt ist. Auf ihrem Boden ist ein mit wenig Koks bedeckter Rost zur Verteilung der Gase. An der Decke sind mehrere Platinzerstäuber von der in Fig. 268, S. 766 gezeigten Form angebracht, durch welche ein feiner Regen von Schwefelsäure in der kleinen Kammer erzeugt werden sollte. Die Gase geben an diesen beim Durchstreichen der Kammer einen großen Teil ihrer salpetrigen Säure ab, so daß für den Gay-Lussacturm viel weniger Arbeit übrig bleibt. — Dieses Verfahren ist in mehreren Fabriken ausgeführt worden, aber nur mit mäßigem Erfolge. Vermutlich fallen die Säuretröpfchen doch zu schnell nieder, als daß die Salpetergase mit ihnen in genügende Berührung kämen.

Wir erwähnen noch den Apparat von Hoffmann und Carlisle (D. R.-P. Nr. 48283) zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeit. Er (Fig. 295 und 296) besteht aus einer Kolonne oder einem Turm, der mit Gruppen von Rinnen *aa* gefüllt ist, welche in entgegengesetzten Richtungen geneigt und mit Überlaufgefäßen *bb* verbunden sind. Dieser Apparat soll Schwefelsäure aus zugleich mit Salpetersäure „verdampfendem" Schwefel machen, welche beide durch einen Injektor in den Apparat eingepreßt werden, während die

verbrauchten Gase durch einen anderen Injektor in die Schwefelkammer zurückgepreßt werden. Es ist nicht angegeben, aus was für einem Material der Apparat gemacht werden soll, und der merkwürdige, zuletzt erwähnte Vorschlag zur Schwefelsäurefabrikation wird zur Beurteilung seines technischen Wertes genügen.

Obigem ähnlich ist der Apparat von Izidore und Biscons (D. R.-P. Nr. 106022; Engl. Pat. 19907 von 1898), bestehend aus geneigten Rinnen,

Fig. 295.

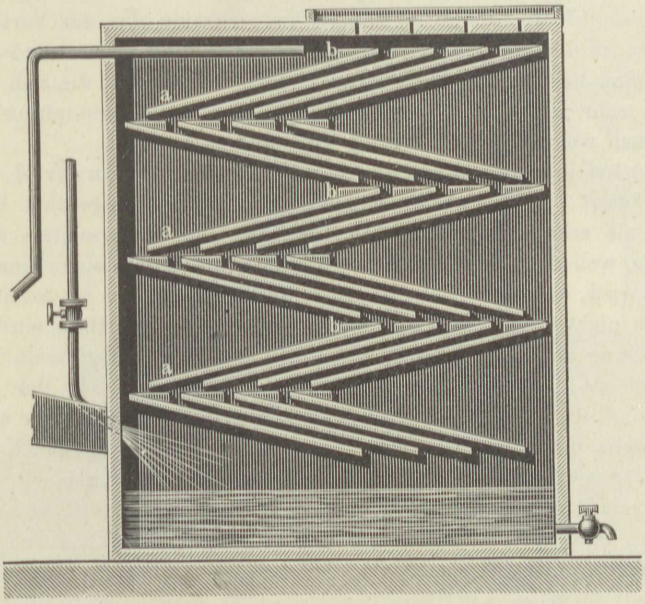
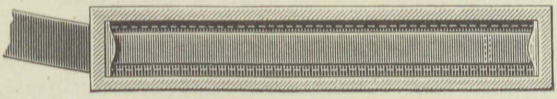


Fig. 296.



die an der Innenseite einer Kammer angebracht sind, und durch welche Schwefelsäure behufs Absorption der nitrosen Dämpfe geleitet wird.

Ein anderer für diesen Zweck dienlicher Apparat ist der von Lymn patentierte (Engl. Pat. 11452 von 1912), in dem die Flüssigkeit auf umgekehrten gestutzten Kegeln auf die Mittelpunkte von rotierenden Scheiben fließt.

Mescher (D. R.-P. Nr. 259764) verwendet abwechselnd auf der einen und der anderen Seite der gelochten Bleche eingepreßte Rinnen, wodurch das Gas oder der Dampf zur plötzlichen Richtungsveränderung gezwungen wird und die ausgeschiedenen Bestandteile an der vorhergehenden Beschlagfläche zurückläßt.

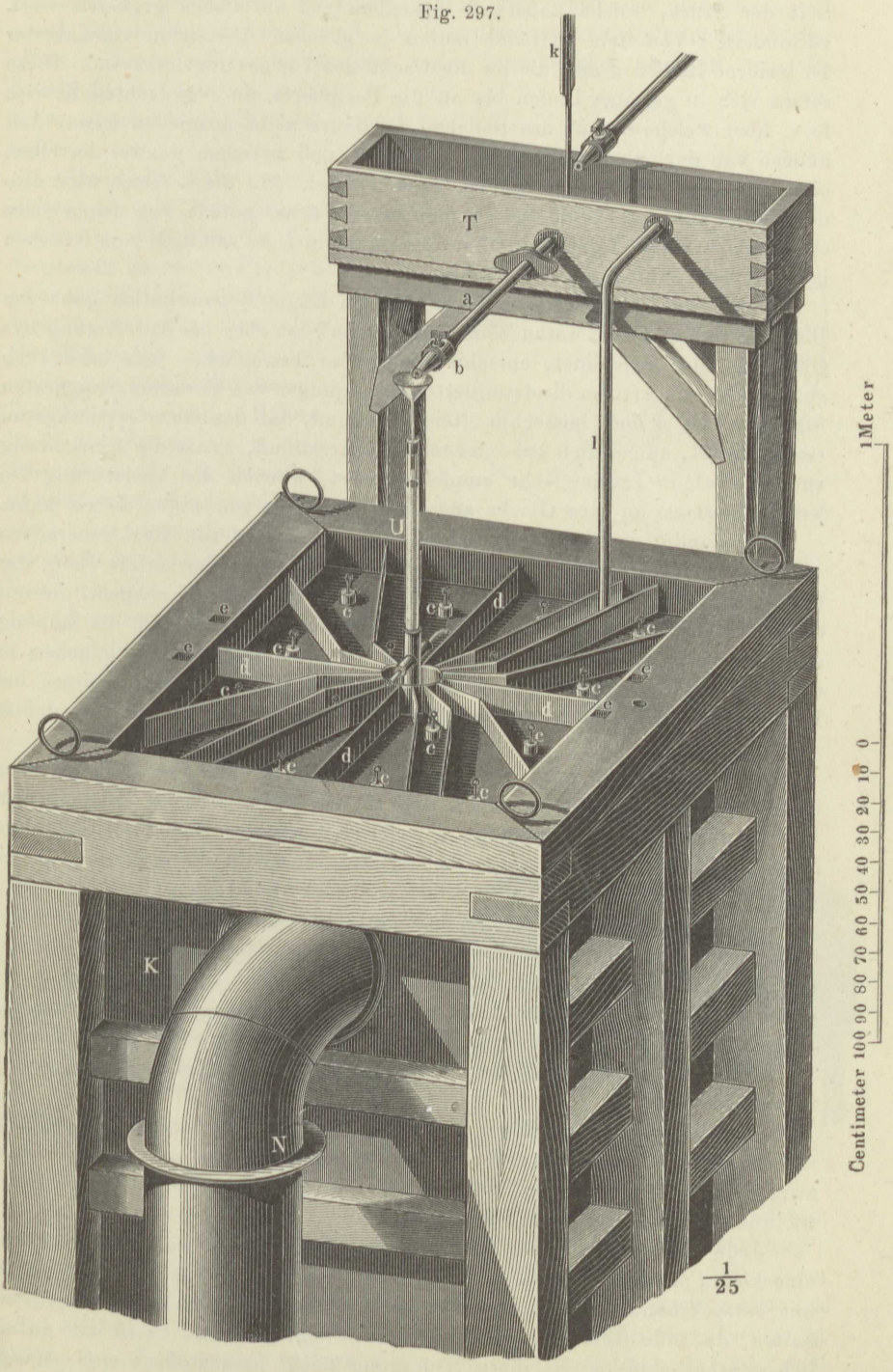
Heinz und Petersen (D. R.-P. Nr. 217723) absorbieren Stickstoffoxyde für den Bleikammerprozeß in Kammern, deren Wände mit Schwefelsäure von 54 bis 56° Bé berieselt werden.

Verteilung der Säure auf dem Gay-Lussacturme.

Zur richtigen Arbeit mit dem Gay-Lussacturm ist es sehr wesentlich, daß sich der Zufluß von Schwefelsäure, welche den Gasen ihre Stickstoffoxyde entziehen soll, genau regulieren lasse, und daß die Säure von Anbeginn gleichmäßig auf die Koks verteilt werde; anderenfalls könnte der Verbrauch von Schwefelsäure leicht zu groß werden und die Gase könnten trotzdem durch den Turm ziehen, ohne ihre salpetrige Säure vollständig abzugeben. Es ist deshalb auf eine zweckmäßige Konstruktion des zur Verteilung der Schwefelsäure dienenden Apparates besondere Sorgfalt zu verwenden. Früher wendete man hierzu eine Anzahl von kleinen Hähnen an, die sich aber nicht leicht für sehr langsame Speisung ohne Gefahr einer Verstopfung regulieren lassen; auch wurden „Schaukeltröge“ u. dgl. angewendet.

Zunächst beschreiben wir das Segnersche Verteilungsrad, das zuerst von J. Stroof in der Fabrik zu Aussig in Böhmen eingeführt wurde und die sich als sehr zweckmäßig bewährt hat. Es ist besonders deshalb zu empfehlen, weil der Zufluß der Schwefelsäure dabei durch einen einzigen Hahn reguliert wird, der sich leicht so genau stellen läßt, daß die normale Menge der Säure nicht wegen mechanischer Ursachen überschritten wird, was bei der Verteilung auf 16 Hähne unvermeidlich ist. Fig. 297 gibt ein Bild dieses Apparates im Maßstabe von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe. In der Decke des Turmes sind in gleichen Entfernungen voneinander 16 Löcher *c* angebracht, durch welche die Schwefelsäure auf die im Turm befindlichen Koks herabtropft. Jedes dieser Löcher ist mit einem kleinen Röhrchen von etwa 3 cm Höhe eingefaßt und mit einer Bleikapsel bedeckt, die das Röhrchen umgibt, und unten am Rande Ausschnitte von etwa 2 cm Höhe hat, durch welche die Säure ungehindert passieren kann. Sobald die Decke des Turmes bis zur Höhe jener Röhrchen mit Säure übergossen ist, fließt letztere über den Rand der Röhrchen in das Innere des Turmes; Gase können aber nicht durch die Löcher entweichen, weil diese von der Säure gesperrt sind. Zur Verteilung der Schwefelsäure dient ein kleines Segnersches Rad *U*, welches aus dem Behälter *T* durch das Rohr *a* und den Hahn *b*, mit dem man den Zufluß reguliert, gespeist wird. Der untere Teil des Rädchens mit den beiden Armen ist aus Blei hergestellt. In demselben ist oben die Säule, welche aus einer starken Glasröhre besteht, und unten eine andere kurze Glasröhre eingesetzt, welche zu einer Spitze ausgezogen ist, auf der das Rädchen in einer Pfanne von Glas oder Blei läuft. Auch in einen der Arme ist ein Glasröhrchen eingesetzt, an welchem sich die Ausflußöffnung befindet. Die Führung ist durch zwei parallel liegende Bleistäbchen oder mit Blei überzogene Holzleisten hergestellt, welche auf Lagern ruhen, die in den Zapfenlöchern *e* des Deckenrahmens befestigt werden, und auf welche man vier Glasröhrchen dicht an die senkrecht stehende Säule des Rädchens dergestalt anlegt, daß sie ein Quadrat bilden, in welchem die Säule umläuft. Sobald diese mit Säure gefüllt wird, dreht sich das Rädchen regelmäßig um seine Achse, indem die Flüssigkeit aus dem offenen Arm gleichförmig ausfließt. Von der Menge der einfließenden Säure hängt die Höhe, bis zu welcher sich die Säule des Rädchens füllt, und die Geschwindigkeit seiner Drehung ab. Die Achse des Rädchens steht gerade im Mittelpunkt der Decke des Turmes, auf der um erstere herum

Fig. 297.


k
T
a
b
l
U
c
d
e
K
N
1Meter
Centimeter 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
1/25

ein hohler Zylinder aus Blei von etwa 0,1 m Höhe angelötet ist, der den Zutritt der Säure, welche außerhalb desselben auf die Decke gegossen wird, verhindert. Von dem Zylinder laufen in gleichen Abständen voneinander 16 bleierne Radien *d* aus, die an die Decke des Turmes angelötet sind. Diese setzen sich in geraden Linien bis an die Peripherie eines gedachten Kreises fort, über welche hinaus das Rädchen die Säure nicht ausgießen kann, und ändern von dort an ihre Richtung dergestalt, daß zwischen je zwei derselben eines der genannten 16 Löcher zu liegen kommt. Auf diese Weise wird also der Raum auf der Decke des Turmes in 16 Fächer geteilt, von denen jedes eine zum Säureabfluß dienende Öffnung enthält, und die sämtlich vom Rädchen mit gleichviel Säure gespeist werden.

Der Speisungsapparat für Säure wird in England gewöhnlich ganz von Blei angefertigt (siehe unten beim Gloverturm), ist aber bei Anfertigung aus Glas, wie hier abgebildet, entschieden leichter beweglich. Man sehe auch später beim Gloverturm die detaillierten Zeichnungen von Verteilungsapparaten für Säure. Da es doch immerhin öfters vorkommt, daß das Säureverteilungsrad stehen bleibt, namentlich bei schwachem Säurezufluß, so ist die Einrichtung von Seybel in Liesing sehr empfehlenswert, wonach die Vorrichtung bei jedem Umgange an eine Glocke anschlägt, die man von unten hören kann.

Vollständig vermieden ist wohl das Stehenbleiben von Reaktionsrädern bei der in Griesheim angewendeten Konstruktion, wo das untere Ende des (vollständig aus Glas gefertigten) Drehkörpers in eine Kugel ausgeht, die mit dem Oberteil zusammen auf Schwefelsäure schwimmt, so daß also die Reibung an jener Stelle ganz aufgehoben ist, und auch bei etwaigem Schiefgehen in der Führung keine Störung eintritt. Dieser Apparat wird weiter unten, bei Besprechung der „zentralen Regulierung“ in derselben Fabrik, abgebildet werden.

In England hat man fast durchgängig die beweglichen Säureverteiler (Reaktionsräder) ganz aufgegeben und ist zu einem anderen System, dem Überlaufsystem, übergegangen, welches denselben Dienst leistet, ohne irgend welchen Störungen ausgesetzt zu sein. Ich habe dieses System in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 603 wie folgt beschrieben.

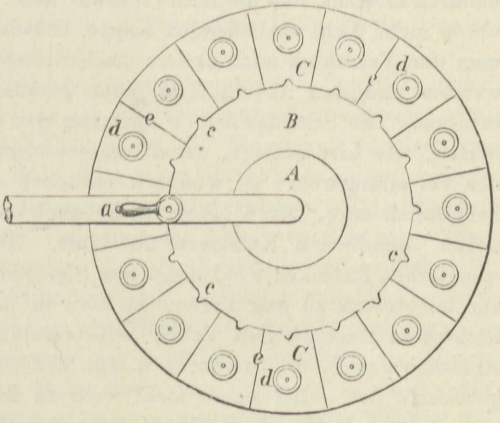
Die beweglichen Speisevorrichtungen sind durch Überlaufvorrichtungen ersetzt worden, welche in äußerst mannigfacher Form, aber immer nach demselben Prinzip konstruiert ist. Wir wollen sie hier in einer der besten uns vorgekommenen Formen zeigen, bemerken aber, daß man die Vorrichtung, statt als kreisförmigen Trog, auch in elliptischer oder oblonger Form, oder als Rinnen und dergleichen ausführen kann, ohne ihre Wirkung zu verändern.

In allen Fällen finden wir ein erstes (fast immer zylindrisches) Gefäß, in welches die Säure, das Wasser u. dgl. einläuft, um am Boden in ein zweites Gefäß überzutreten, das mit einer Anzahl von Überläufern versehen ist, und stets voll gehalten wird.

Jeder Überlauf kommuniziert mit einem besonderen Rohre, sei es durch eine kleine offene Rinne, sei es durch eine Abteilung in einem dritten Gefäße, mit entsprechendem Wasserverschlusse. Es ist also nur nötig, darauf zu halten, daß alle Überläufe gleichmäßig funktionieren, und da sie alle äußerlich sichtbar sind, so ist diese Bedingung leicht herzustellen; eine etwaige Störung wird sofort bemerkt und ist leicht wieder zu beseitigen.

Man kann dies z. B. schon in der Art ausführen, daß man die Flüssigkeit in eine oder mehrere Bleirinnen laufen läßt, welche an den Seiten mit soviel Einschnitten versehen sind, als Verteilungsröhren angewendet werden sollen. Durch mehr oder weniger tiefes Einschneiden reguliert man die Überläufe so, daß sie möglichst gleichmäßige Strahlen liefern.

Fig. 298.



Für viele Fälle vorzuziehen ist die Vorrichtung, welche in Fig. 298 bis 300 dargestellt ist, wovon Fig. 298 einen Grundriß, Fig. 299 einen Querschnitt, Fig. 300 eine perspektivische Ansicht mit teilweise weggeschnittenen Wänden zeigt. Aus dem Hahn *a* läuft die Flüssigkeit in das Mittelgefäß *A*; der Deckel *b* ist nicht unter allen Umständen nötig, aber oft erwünscht und jedenfalls lose anzubringen, so daß das Innere von *A* leicht zugänglich bleibt. Natürlich kann man statt eines Hahnes *a* auch deren zwei anbringen, z. B. bei dem Gloverturm, wo man gleichzeitig mit Nitrose und mit Kammersäure speist.

Fig. 299.

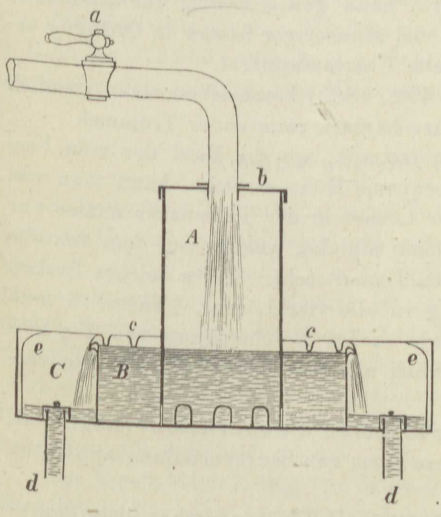
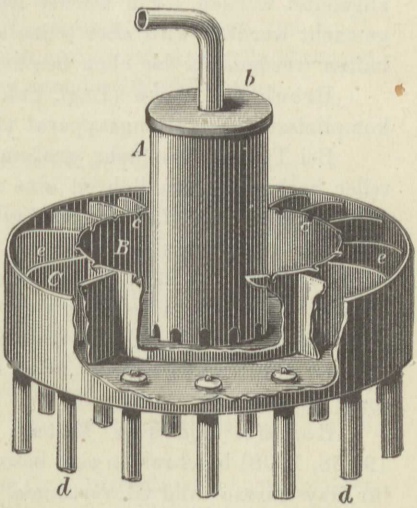


Fig. 300.



Unten ist *A* ausgeschnitten, so daß freie Kommunikation mit dem weiteren, aber viel niedrigeren Troge *B* stattfindet. Dieser ist ringsum mit Schnauzen *c* versehen, welche ziemlich dicht nebeneinander stehen können. Wir zeigen hier deren 16 Stück, es können aber natürlich ganz beliebig viele vorhanden sein. Sobald *B* einmal angefüllt ist, müssen alle Schnauzen gleichmäßig laufen, was durch gute Nivellierung des Apparates in erster Linie und durch Nacharbeiten der Schnauzen in zweiter Linie ein für allemal bewirkt wird.

Das Gefäß *B* ist konzentrisch von dem weiteren Troge *C* umgeben, welcher in ebensoviele wasserdicht abgeschlossene Kammern zerfällt, als Schnauzen *c* vorhanden sind. Jede Kammer hat im Boden ein mit hydraulischem Verschlusse abgedichtetes Rohr *d*, das in die Decke des Koksturmes, Plattenturmes u. dgl. führt. Im vorliegenden Falle ist der hydraulische Verschluß dadurch erreicht, daß die Rohre *d* etwas nach oben hervorragen und mit einer unten nicht dicht schließenden Kappe bedeckt sind; selbstverständlich kann man den Verschluß auch anders machen, oder kann ganz offene Röhren anwenden und den Abschluß an oder gerade unterhalb der Turmdecke anbringen. Die Scheidewände *e* zwischen den einzelnen Kammern werden am besten, wie hier gezeigt, derart ausgeschnitten, daß bei Verstopfung eines der Verteilungsrohre *d*, wodurch natürlich die entsprechende Kammer sich bald füllen muß, deren Inhalt nicht nach außen, sondern in die beiden daneben befindlichen Kammern überläuft. Die ganze Vorrichtung wird in chemischen Fabriken wohl meist aus Blei gemacht werden, und ist auch dann am leichtesten zu regulieren, da man in diesem Falle die Schnauzen *c* am leichtesten nacharbeiten kann; selbstverständlich ist aber auch die Konstruktion aus Eisen, Steinzeug u. dgl. nicht ausgeschlossen. Wer sie einmal gebraucht hat, wird sicher nicht mehr zu dem Reaktionsrade zurückkehren.

Briegleb (D. R.-P. Nr. 10386) braucht als Verteilungsapparat einen Hartbleikegel, auf dessen Spitze ein Strahl Säure geleitet wird. Der obere Teil des Kegelmantels ist glatt, aber der untere Teil geriffelt, so daß die Säure in eine Anzahl von Strahlen zerteilt wird, welche in einem ringförmigen, die Basis des Kegels umgebenden Gefäße aufgefangen und gesondert durch Röhren abgeleitet werden. Ein solcher Apparat kann gewiß richtig funktionierend gemacht werden, wird aber jedenfalls viel schwieriger immer in Ordnung erhalten werden, als der eben beschriebene Überlaufapparat.

Brock und Saye (Engl. Pat. 11492, 1885) beschreiben einen ziemlich komplizierten Verteilungsapparat mit mechanisch rotierender Trommel.

Bei Türmen von sehr großem Querschnitt, wo die Zahl der vom Verteiler herkommenden Röhren eine unbequeme Höhe erreicht, kann man viel dadurch ersparen, daß man für je vier Löcher in der Turmdecke immer nur ein Rohr anlegt, das in ein kleines Becken mündet, welches auf dem Schnittpunkt der die vier Löcher verbindenden Linien steht. Jedes solches Becken entleert dann seinen Inhalt gleichzeitig in alle vier Löcher. Natürlich muß man hierbei dieselbe Sorge tragen, wie es bei Beschreibung von Fig. 298 bis 300 dafür angegeben ist, daß wirklich alle vier Löcher gleichmäßig versorgt werden.

Hommel und The Metals Extraction Corporation (Engl. Pat. 19668, 1908) beschreiben eine besondere Form von Säureverteilungsapparaten für Gay-Lussac- und Glovertürme.

Klute und Ising (D. R.-P. Nr. 209276) bringen zwischen dem Säurebehälter und dem Verteilungsapparat ein Schwimmerventil mit mehreren Auslaßröhren an, die einzeln verschließbar sind, so daß man im Falle einer Änderung der Säurespeisung jede Röhre besonders öffnen kann, und daß sie nicht durch fremde Körper verstopft werden können, was bei teilweise geöffneten Ventilen leicht eintritt.

Briggs (Amer. Pat. 1032657, übertragen an die General Chemical Co.) verwendet einen außen geriffelten konischen Verteiler; darunter befindet sich

eine durchbrochene Scheibe, deren Höhlungen den Auslässen des Verteilers entsprechen.

Fowler und Medley (Engl. Pat. 23 864, 1911) lassen die Flüssigkeit auf schiefen Ebenen von außen nach dem Zentrum fließen, wo sie durch auf einer senkrechten Achse befestigte, schnell rotierende Scheiben verspritzt wird. Eine Verbesserung enthält ihr Engl. Pat. 10963 von 1913.

Der oben S. 818 erwähnte Apparat der Farbenfabriken vorm. Bayer gehört ebenfalls in die vorliegende Klasse.

Pauling (D. R.-P. Nr. 242 515) beschreibt folgenden Flüssigkeitsverteiler für Rieseltürme u. dgl. Ein Behälter ist einerseits mit einer zeitweise wirkenden Füllvorrichtung, andererseits mit einer die Flüssigkeit in einer geschlossenen Reihe von Strahlen, z. B. in Form einer Glocke oder eines Schleiers, verteilenden Abgabevorrichtung versehen, und die Abmessungen und Leistungen sowohl des Behälters, als auch der Fall- und der Abgabevorrichtung stehen in einem solchen Verhältnis zueinander, daß der Schleier der ausfließenden Flüssigkeit bei der Füllung des Behälters sich allmählich vergrößert, beim höchsten Flüssigkeitsstande im Behälter das Höchstmaß erreicht und hiernach sich wieder bis zur völligen Entleerung des Behälters allmählich verringert. Die Flüssigkeitsabgabevorrichtung kann einen oder mehrere Auslaufkanäle besitzen, so daß auch bei rechteckigem, bei quadratischem oder anders geformtem Querschnitt des zu berieselnden Körpers eine gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung bis zu den Wänden dieses Körpers erreicht wird.

William Mason[1]) beschreibt die von ihm verwendete Form des Überlaufverteilers für Säuretürme, eine Modifikation des Spinnradtypes, sowie auch eine neue Kühlerform für Innen- und Außenkühlung.

Die Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten mit Gasen von Noll, D. R.-P. Nr. 276 665, enthält u. a. einen Strahlenring mit Ausspritzöffnungen um das in den zylindrischen Mischraum eintretende Gasrohr herum.

Regulierung des Säurezuflusses.

Selbstverständlich arbeitet jeder Turmapparat, sei es nun ein Gay-Lussacturm, ein Gloverturm, ein Salzsäurekondensationsturm oder sonst ein ähnlicher Apparat, um so wirksamer, je gleichförmiger die Flüssigkeit über seinen Querschnitt verteilt ist. Ebenso ist es selbstverständlich, daß Türme von großem Horizontalquerschnitt mehr Zuflußöffnungen als engere Türme brauchen. Man kann die allgemeine Regel aufstellen, daß auf 1 qm Oberfläche der Turmdecke nicht unter zehn Verteilungsröhren kommen sollen; aber dies ist nur das Minimum, welches in vielen Fabriken, und zwar jedenfalls zum Vorteil der Arbeit, überschritten wird.

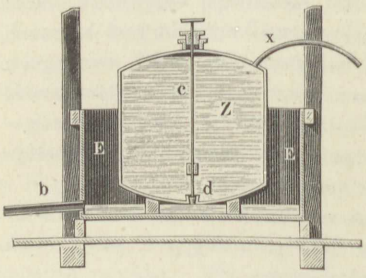
Der regelmäßige Zufluß von Säure in den Gay-Lussacturm ist von größter Wichtigkeit für seine vorteilhafte Arbeit. Der ganze Bleikammerprozeß ist darauf angelegt, einen so kontinuierlichen und stetigen Gang wie möglich zu erreichen, und das große Volumen der Bleikammern dient dabei noch als Regulator, ähnlich dem der Gebläsemaschinen, so daß die Gase beim Austritte aus den Kammern mit möglichst gleichartiger Geschwindigkeit und Zusammensetzung ausströmen oder wenigstens ausströmen sollen. Es soll also in gleichen

[1]) Chem.-Ztg. 1914, S. 800.

Zeiträumen die gleiche Menge von Salpetergasen austreten, und diese soll im Absorptionsturme immer wieder die gleiche Menge Schwefelsäure vorfinden, damit weder Salpetergas entweicht, noch zu schwache Nitrose entsteht. Wenn aber die Säure bei gleich bleibender Hahnöffnung aus einem Behälter ausfließt, so wird dies anfangs, bei vollem Behälter, viel schneller geschehen als später, wenn der letztere fast leer ist, und es würde also der Turm in sehr ungleicher Weise gespeist werden. Die Ausflußgeschwindigkeiten einer Flüssigkeit nehmen im Verhältnis zur Quadratwurzel aus den Druckhöhen ab; das heißt, wenn der Behälter 1 m hoch gefüllt ist, so wird die Säure doppelt so schnell fließen, als wenn sie nur $^1/_4$ m hoch steht — beides Fälle, welche in der Praxis leicht vorkommen.

Um nun einen ganz regelmäßigen Zufluß der Absorptionssäure in den Turm zu bewirken, sind verschiedene Vorrichtungen angewendet worden. Dahin gehört z. B. das Mariottesche Gefäß, Fig. 301. Es ist das nämliche, wie bei den Öllampen mit Sturzgefäß. Der Behälter Z ist mit der Mündung nach unten in einem offenen Bleiuntersatz E so aufgestellt, daß diese Mündung in die daselbst befindliche Schwefelsäure eintaucht. Es kann daher vorerst aus Z nichts ausfließen. Sowie aber die Säure aus E durch das Rohr b auf den Koksturm abläuft, sinkt der Spiegel E, die Mündung von Z wird frei, es treten einige Luftblasen ein und Säure fließt so lange aus, bis der anfängliche Stand und die Sperrung der Mündung von Z wieder eingetreten ist. Das Ventil d mit der durch die Stopfbüchse gehenden Ventilstange c dient zum Schließen der Öffnung von Z, während dieser Behälter durch das Rohr x gefüllt wird.

Fig. 301.

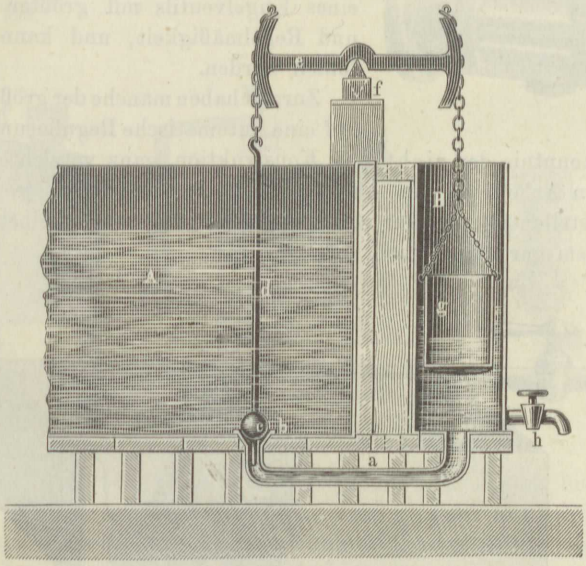


Eine einfachere Form dieses Apparates war früher in englischen Fabriken als „Vakuumretorte“ in Anwendung und ist in der 2. Aufl. d. W. I, S. 480 f. beschrieben. Diese ist wegen zu großer Schwierigkeit, sie im Gange zu halten, wohl nirgends mehr im Gebrauche.

Besser erfüllt den Zweck der Balancierapparat (Fig. 302), A ist der große Säurebehälter auf der Höhe des Koksturmes, ein mit Blei ausgekleideter Holzkasten, der nur von Zeit zu Zeit gefüllt wird. Daneben steht ein ebenso hoher, 30 cm weiter Zylinder von Blei, B; beide kommunizieren ganz unten durch das Bleirohr a. Nach dem Behälter A zu läuft a in einen Hartbleiventilsitz b aus, welcher konisch ausgebohrt ist. Darin spielt ein kugelförmiges Ventil c, ebenfalls von Hartblei, das sich nach unten in eine kleine Führungsstange, nach oben in eine überbleite Eisenstange d fortsetzt, die aus A herausragt. Sie ist durch eine kurze Kette an einen Arm des eisernen Balanciers e aufgehängt. Dieser letztere schwingt mit seinem Zentrum auf einer stählernen Schneide f und trägt an seinem anderen, gerade über B befindlichen Arme ebenfalls eine Kette, an der ein Bleieimer g in den Zylinder B hineinhängt. Der Eimer g wird so weit mit Säure gefüllt, daß er bis zu einer gewissen Tiefe in die in B befindliche Säure einsinkt, und da man durch Zufügen oder Wegnehmen von Säure aus g diese Tiefe, und damit den Stand der Säure in B selbst noch nachträglich beliebig regulieren kann, so verdient

der Eimer als Schwimmer den Vorzug vor dem geschlossenen Bleischwimmer. Der Eimer g wird nun so belastet und seine Kette so lang gemacht, daß bei einem bestimmten Stande der Säure in B das Ventil c die Öffnung b verschließen muß. Das Ventil c mit der Stange d und seiner Kette ist nämlich fast ebenso schwer, als der Schwimmer g mit seiner Kette, und verschließt so lange die Öffnung b, als ein Teil des Gewichtes von g noch durch den Auftrieb der Säure in B entlastet wird. Wenn aber der Hahn h zu laufen anfängt und der Schwimmer sinkt, so wird vermittelst des Balanciers e die Stange d gehoben und die Kugel c läßt die Öffnung b frei; es fließt wieder Säure durch a nach B hinüber, hebt den Schwimmer g, c sinkt in seine

Fig. 302.

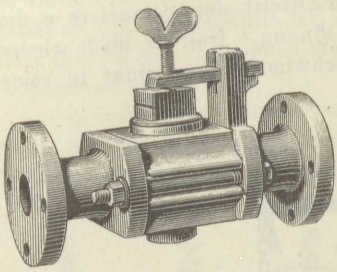


Stellung zurück und verschließt b wieder. So wird in kleinen Oszillationen von e immer ganz dieselbe Menge von Säure in derselben Zeiteinheit aus B ausfließen, da dies nur von dem Gewichte von g und der Länge seiner Kette abhängt, dagegen unabhängig von der Höhe des Säurestandes in A ist. Die Enden des Balanciers e sind als Bogensegmente gestaltet, um ihre kreisförmige Bewegung mittels der Ketten in eine geradlinige für die Stange d und den Eimer g zu übertragen.

So wie der Apparat früher in den Büchern abgebildet worden und auch in vielen Fabriken ausgeführt worden ist, arbeitet er nicht gut, und ist sogar an vielen Orten, wo er bestand, wieder abgeschafft worden. Erstens findet man den Balancier sonst immer mit einem hohlen Zentrum auf einem Stift schwingend abgebildet; dabei ist aber die Reibung so groß, und wird durch Rosten des Eisens bald so viel größer, daß er nicht mehr oszillieren will und stecken bleibt. Dies kann nicht geschehen, wenn man eine obiger Zeichnung gleiche oder entsprechende Stahlschneide anbringt, ähnlich wie bei feinen Wagen; wenn sie vernickelt ist, hält sie sich eher rostfrei. Vor allem aber darf das Ventil c in diesem Falle nicht ein abgestutzter Kegel sein, wie er

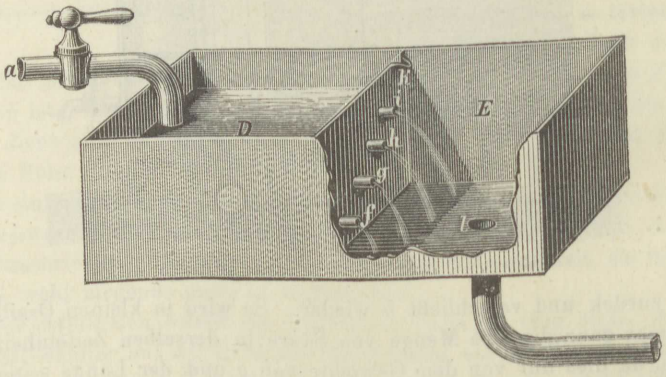
in den Büchern abgebildet ist. Die Führung durch die Bogenarme des Balanciers ist doch nicht so absolut lotrecht, daß sich ein Ventilkonus nicht in seinem Sitz beim Auf- oder Niedergange durch Schiefstellung festklemmen könnte, und dann arbeitet eben der Apparat wieder nicht. Wenn dagegen das Ventil kugelförmig ist, so schadet ein schiefes Auffallen desselben überhaupt gar nichts, da es doch immer schließt, und von Festklemmen ist gar nicht die Rede. Während diejenigen Fabrikanten, welche die eben erwähnte unvollkommene Einrichtung eines Ventilkonus hatten, durch das fortwährende Versagen desselben meist zu ihrer Beseitigung veranlaßt worden sind, arbeitet die oben beschriebene eines Kugelventils mit größter Leichtigkeit und Regelmäßigkeit, und kann sehr empfohlen werden.

Fig. 303.



Zurzeit haben manche der größten Fabriken auf eine automatische Regulierung dieser Art, nur aus Unkenntnis der richtigen Konstruktion, ganz verzichtet, und überlassen es den Arbeitern, den Ablaßhahn des Säurebehälters je nach dessen Füllung zu stellen — ein sehr rohes Verfahren, zu dessen Beibehaltung nach oben Gesagtem gar kein Grund vorliegt.

Fig. 304.



(Es ist schon öfters von „überbleiten“ Eisenstangen die Rede gewesen, und soll hier ein für allemal gesagt werden, daß man dazu am besten die Eisenstange in ein genau passendes, gezogenes, gepreßtes Bleirohr steckt und beide Enden zulötet.)

Bei dieser Gelegenheit sei auf die im Jahre 1892 von Ernst March Söhne in Charlottenburg eingeführten Säurehähne hingewiesen, die eine von der gewöhnlichen ganz abweichende Konstruktion haben (s. a. S. 730). Der mittlere Teil besteht aus Steinzeug und ist mit den beiden metallenen (Hartblei-) Ansätzen durch Schraubbolzen verbunden. Die Hahnlilie wird durch eine oben wirkende Schraube von Metall fest in den Sitz eingepreßt, so daß ein Lecken verhütet wird, während man doch bei Festklemmen des Hahnes durch Lockern der oberen Schraube nachhelfen kann. Diese Hähne, welche in Fig. 303 abgebildet sind, sollen die Vorzüge der Metall- und Tonhähne vereinigen.

In England benutzen verschiedene große Fabriken den in Fig. 304 gezeigten Apparat zur Kontrolle darüber, mit welcher Menge von Flüssigkeit die Türme gespeist werden. Die Vorrichtung wird zwischen den Hahn *a* (Fig. 299, S. 829) und das Mittelgefäß *A* eingeschaltet. Die Flüssigkeit läuft aus *a* in einen durch eine Zwischenwand geteilten Bleikasten. Die Abteilung *D* steht mit *E* durch vier in verschiedenen Höhen angebrachte Röhren *fghi* und die Überlaufschnauze *k* in Verbindung; vom Boden von *E* geht das weite Ablaufrohr *l* aus. Je nachdem der Hahn *a* mehr oder weniger weit geöffnet ist, wird der Kasten *D* sich mehr oder weniger füllen und die Flüssigkeit bei stärkster Speisung aus allen Röhren und der Schnauze *k*, bei schwächerer aus immer weniger der Röhren nach *E* überlaufen. Wenn man also den Arbeiter z. B. instruiert, er solle mit drei Röhren arbeiten, so wird nur *f*, *g*

Fig. 305.

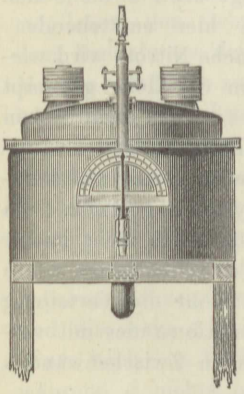
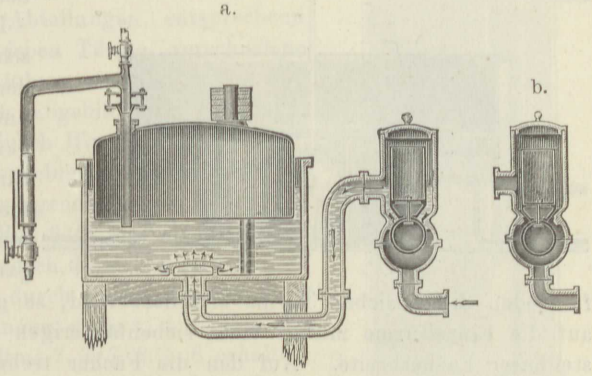


Fig. 306.



und *h* laufen dürfen und eine fast konstante Druckhöhe bis *h* gewahrt bleiben usf. Selbstverständlich ist dies weit genauer als die Stellung des Hahnes *a* nach bloßem Gefühl und funktioniert auch unabhängig von dem Flüssigkeitsstande in dem großen Behälter, der durch *a* entleert wird. Diese Vorrichtung wird als sehr praktisch gelobt.

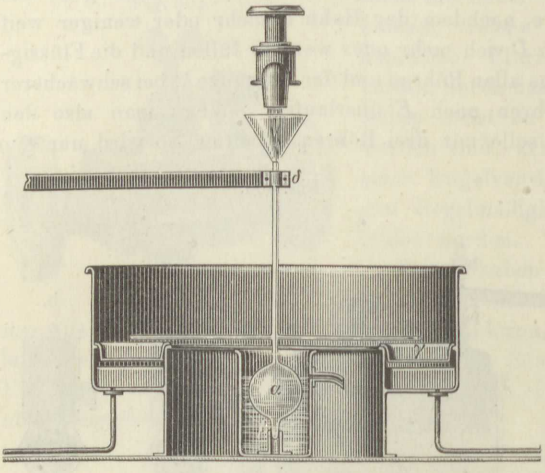
Der Berieselungsapparat von Wild, genannt „Semper idem“ (hergestellt von den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg) beruht auf dem Prinzipe, eine immer gleich bleibende Ausflußgeschwindigkeit dadurch herzustellen, daß der Ausfluß mittels eines in der Flüssigkeit selbst schwimmenden Hebers geschieht. Hierbei bleibt also zwischen beiden Schenkeln des Hebers immer derselbe Niveauunterschied. Der am äußeren Schenkel des Hebers angebrachte Hahn besitzt einen Zeiger, der auf einem Gradbogen spielt, so daß man den Hahn immer auf die gleiche Ablaufmenge einstellen kann. Der erste Eintritt der Flüssigkeit wird durch ein Kugelventil roh geregelt. Alles dies wird durch die Fig. 305 und 306 klarer werden.

Wo die weiter unten zu beschreibenden Pulsometer (s. a. S. 289) eingeführt sind, wird wohl ein solches für jede der verschiedenen Säurearten (Nitrose, Gloversäure, Kammersäure) vorhanden sein. Alsdann kann man eine besondere Reguliervorrichtung für den Ausflußdruck ganz entbehren, wenn man den Lufthahn des Pulsometers so einstellt, daß dieser Apparat Tag und Nacht fortgehen kann, ohne zu viel Säure aufzupumpen. Die Reservoire oben auf

den Türmen werden dann ein für allemal auf passende Höhe gefüllt und der Säurestand bleibt dann mit unwesentlichen Schwankungen immer derselbe.

Sehr vollkommen ist die ganz zentralisierte Art der Säureverteilung in der Fabrik Griesheim. Die 60grädige Säure wird dort zunächst zur Speisung eines großen Nachturmes von 9 × 3 m Grundfläche und 9 m Höhe verwendet, in dem sie in 480 Strahlen zerteilt wird. Diese Strahlen münden in kleine S-förmige, an der Turmdecke angegossene hydraulische Verschlüsse aus. Der Zugwiderstand in diesem Turme beträgt etwa 2 bis 3 mm.

Fig. 307.



Die hier entstehende schwache Nitrose wird wieder in die Höhe gepumpt und es werden damit sieben gewöhnliche Gay-Lussactürme für ebenso viel Kammersysteme gespeist. Da nun natürlich nicht immer ganz dieselbe Menge Säure für jeden dieser sieben Türme erfordert wird, so geschieht die Verteilung auf die Einzeltürme mittels eines siebenfächerigen Reaktionsrades mit verstellbarer Fächerbreite. Auf den die Fächer trennenden Zwischenwänden

Fig. 308.

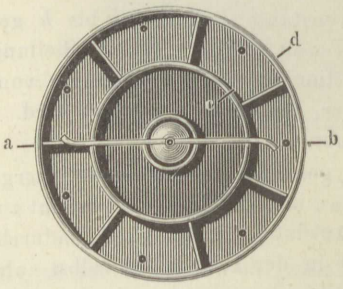
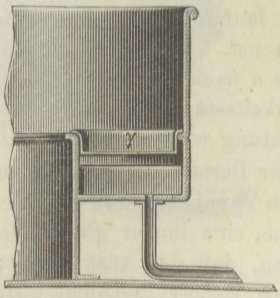


Fig. 309.



liegen nämlich verschiebbare, schwach geneigte Bleirinnen von der Breite des Faches selbst. Dadurch, daß man diese Rinnen mehr oder weniger hin und her schiebt, bewirkt man, daß das Reaktionsrad bei seinem Kreisen jedes der sieben Fächer mehr oder weniger lange bedient, kann also die für jedes bestimmte Säuremenge danach abändern. Natürlich führt von jedem der sieben Fächer ein Rohr zu einem anderen, auf dem betreffenden Gay-Lussacturme selbst angebrachten Säureverteiler von gewöhnlicher Konstruktion. Ganz in derselben Weise wird die aus den Gay-Lussacs kommende starke Nitrose, gemischt mit neuer Salpetersäure, Abfallsäure usw., durch ein siebenfächeriges, verstellbares Reaktionsrad nach Bedarf den sieben Glovertürmen der einzelnen Kammersysteme zugeführt, die weit von der Zentrale abliegen.

Die (durch freundliche Mitteilung von Herrn Direktor Stroof erhaltenen) Fig. 307 bis 309 erläutern das Gesagte noch besser. Fig. 307 zeigt das Reaktionsrad, das durch die hohle Glaskugel α getragen wird, die in einem mit Säure gefüllten Gefäße schwimmt (vgl. S. 828). Der Zapfen β und ein auf dem Boden des kleinen Gefäßes befestigtes Rohrstück bilden die untere, eine dicht unter dem Trichter angebrachte Schelle δ die obere Führung. Die Schenkel des Wasserrades geben die Säure an eine konzentrische Rinne ab, welche hier z. B. in sieben gleiche Abteilungen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* (Fig. 308), jede mit einem Ablaufrohre versehen, geteilt ist. Wenn weiter nichts vorhanden wäre, so würde natürlich jede der Abteilungen die gleiche Menge Säure erhalten. Um es aber nun zu ermöglichen, den sieben Abteilungen, entsprechend dem Bedürfnisse der sieben Türme, verschiedene Mengen von Säure zuzuführen, sind die (in Fig. 309 in größerem Maßstabe abgebildeten) Einhängerinnen γ angebracht; durch Hin- und Herschieben derselben kann jede beliebige Änderung in der Verteilung der Säure vorgenommen werden. Als Beispiel ist hier in Fig. 310 ein abgewickelter konzentrischer Schnitt durch die sieben Abteilungen gegeben, der zeigt, wie durch Stellen der Rinnen γ und die sechs Abteilungen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* die Säure nach dem Verhältnis 7, 7, 7, 8, 5, 8 erhalten, während *d* nichts bekommt, weil das betreffende System nicht arbeitet.

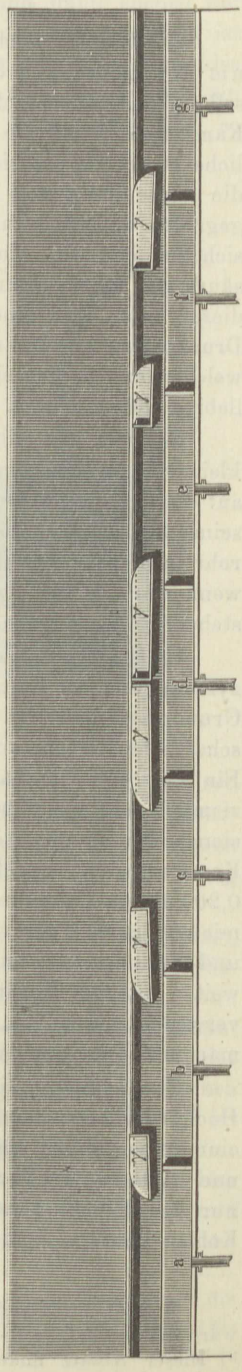


Fig. 310.

Man kann sehr gut die Gay-Lussactürme der Einzelsysteme als Plattentürme konstruieren und den Zentralturm als Koksturm anlegen, vgl. S. 819.

In Griesheim wird dieses ganze System mit 60grädiger Säure im Betrage von fünf Sechsteln der ganzen Tagesproduktion gespeist und die Nitrose schließlich meist auf eine Stärke gebracht, welche 60 g $NaNO_3$ im Liter entspricht. Auf diesem Wege ist der Salpeterverbrauch auf 0,83 $NaNO_3$ pro 100 H_2SO_4 verringert worden. Dadurch, daß die sieben Einzeltürme später in einen gemeinsamen Turm münden, werden die unvermeidlichen Verschiedenheiten der Gasgemische ausgeglichen; man kann also z. B. eines der Kammersysteme, in das die Säure aller übrigen einfließt, absichtlich schweflig halten, und dadurch die Kammersäure ebenfalls schweflig machen, also für die Konzentration in Platin sehr gut vorbereiten, ohne daß dies dem Prozesse schadet, da die ziemlich viel SO_2 enthaltenden Austrittsgase dieses Systems ja in dem

großen Endturme mit an Stickstoffoxyden reichen Gasen zusammentreffen und so die SO_2 im Turme selbst zurückgehalten wird.

Apparate zur Säurehebung.

In allen praktisch vorkommenden Fällen braucht man einen Apparat, um die Säure auf die Höhe des Gay-Lussacturmes zu heben; derselbe Apparat wird dann auch angewendet, um die Nitrose und bzw. die Kammersäure auf die Höhe des Denitrierungsapparates zu heben. Gewöhnliche Druckpumpen sind hierzu nicht anwendbar, weil sich solche nicht ohne die Anwendung von Metallen machen lassen, welche von den Säuren angegriffen werden, wenigstens nicht für solche Mengen, als die, um welche es sich hier handelt. Zum Glück hat man zwei Metalle, welche der Schwefelsäure gut widerstehen, nämlich das Gußeisen und das Blei, und mit Hilfe dieser kann man einen Apparat (Druckkessel) konstruieren, in dem die Druckpumpe nur indirekt wirkt, nämlich durch Kompression einer Luftsäule, welche dann in den eigentlichen Hebeapparat eintritt und die Säure auf beliebige Höhen drückt.

Es wird also allgemein in der Art gearbeitet[1]), daß man durch eine kleine Gebläsemaschine (Luftpumpe) komprimierte Luft in dem Druckkessel auf die Oberfläche der Säure wirken läßt, völlig analog, wie der Chemiker in seiner Spritzflasche durch Einblasen von Luft die Flüssigkeit durch das Steigerohr in die Höhe treibt. Man ist dabei an keine bestimmte Höhe gebunden, wenn man nur die Apparate stark genug macht, um dem Drucke zu widerstehen, und wenn die Luftpumpe die nötige Kraft besitzt.

Die Luftpumpen werden größtenteils so konstruiert, daß der Dampfzylinder und der Luftzylinder beide auf einer gemeinschaftlichen horizontalen Grundplatte befestigt bzw. an diese angegossen sind, und durch eine gemeinschaftliche Kolbenstange mit einem Kolben an jedem Ende betrieben werden. Ein zwischen Gleitbacken gehendes Querhaupt gibt die Führung und ein ziemlich schweres Schwungrad sorgt für gleichmäßige Bewegung. Die Dimensionen der Pumpe werden je nach der Größe der Fabrik gewählt; für ein Kammersystem von etwa 4000 bis 6000 cbm genügt ein Dampfzylinder von 0,204 m, ein Luftzylinder von 0,305 m Durchmesser und ein Hub von 0,457 m, mit 40 bis 60 Touren pro Minute, um sämtliche konzentrierte Säure, Nitrose und Kammersäure zu heben. Das Luftdruckrohr ist dabei 0,030 bis 0,037 m weit. Auf die Konstruktion der Ventile dieser Pumpe ist viel Sorgfalt zu verwenden; wenn sie zu heftig schlagen, dauern sie nur sehr kurze Zeit; man muß aber ohnehin immer einige zum Auswechseln haben.

Der Verfasser dieses (G. L.) ließ übrigens den Retourdampf seiner mit Hochdruck betriebenen Gebläsemaschine in das Dampfrohr für die Kammern einmünden, deren eigener Dampfkessel nur mit $^2/_3$ Atm. Spannung arbeitet, und hatte so den Dampf zur Hebung der Säure fast ganz umsonst, da dann nur der Druckunterschied des Dampfes vor und hinter dem Zylinder als Kohlen konsumierend in Betracht kommt[2]).

---

[1]) Nach Richardson und Watts Chemical Technology, vol. I, part V, p. 217 wäre dieses Verfahren zuerst um 1838 von Harrison Blair eingeführt worden. —
[2]) Dieser Absatz findet sich wörtlich in der ersten Auflage dieses Werkes, I,

Man läßt das Druckluftrohr, welches ein sehr starkes Bleirohr sein muß, nicht direkt von der Luftpumpe nach dem Druckkessel gehen, weil es dabei gar nicht zu vermeiden wäre, daß Säure in den Luftzylinder zurückspritzt und die Ventile oder den Zylinder selbst bald ruiniert. Man führt vielmehr das Luftrohr erst wenigstens 3, besser 4 m in die Höhe, und dann ebenso tief hinunter, ehe es in den Druckkessel mündet. Nahe am Pumpenstiefel ist ein kurzes Zweigrohr mit Hahn angelötet, aus welchem bei Beendigung des Pumpens die Luft ausgelassen wird. Zuweilen findet man daran auch ein Manometer angebracht; dieses nützt aber nicht viel, denn einmal wird es

Fig. 311.

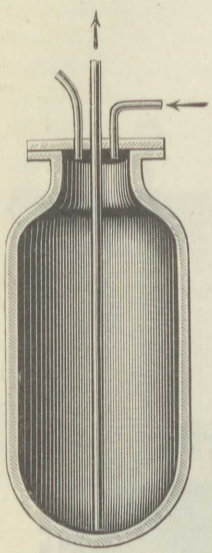
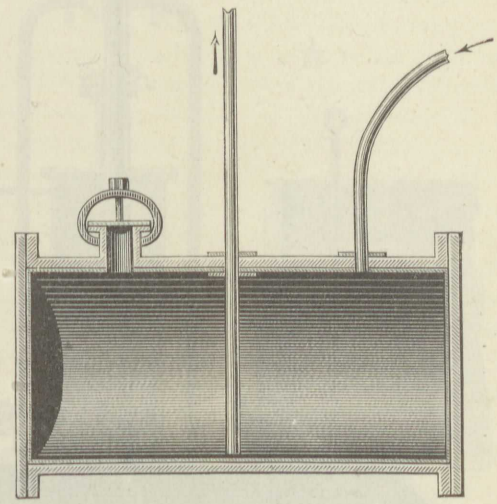


Fig. 312.



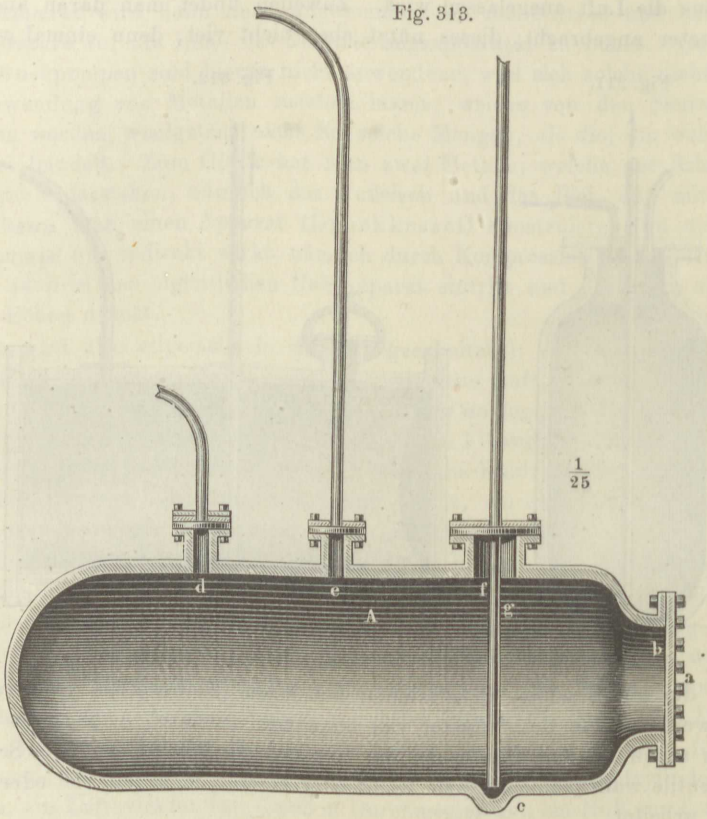
durch die gewaltsamen Oszillationen bei jedem Kolbenstoße bald ruiniert, und zweitens kann der Arbeiter viel bequemer als durch Anblick des Manometers schon an dem Geräusche der arbeitenden Pumpe, an dem Schlagen der Ventile wahrnehmen, ob sie leicht oder schwer, d. h. mit viel oder wenig Druck arbeitet.

Der Druckkessel selbst findet sich in verschiedenen Formen ausgeführt, am frühesten und auch jetzt noch häufig nach Art einer (englischen) Sodawasserflasche, wie in Fig. 311 als stehender, birnförmiger Zylinder, dann später als liegender Zylinder, Fig. 312, mit zwei aufgeschraubten Deckeln; aber neuerdings gewöhnlich, wie es Fig. 313 zeigt, als liegender Zylinder mit einem halbkugelig geschlossenen, und einem halsförmig zusammengezogenen und durch Mannlochdeckel verschlossenen Ende. Die Form Fig. 312 ist gewöhnlich mit Blei ausgekleidet, während bei Fig. 311 und Fig. 313 dies nicht der Fall ist. Man ist in England vollkommen davon abgekommen, das Gußeisen des Kessels durch Blei schützen zu wollen; selbst die Nitrose und die Kammersäure greifen das Gußeisen so wenig an, daß man einen solchen

S. 370 aus dem Jahre 1879; trotzdem ist, jedenfalls infolge eines Übersehens, die darin beschriebene Einrichtung Gegenstand eines englischen Patentes von Sprengel, Nr. 10798, 1886, geworden.

Schutz nicht braucht. In der Fabrik des Verfassers wurde ein gußeiserner Druckkessel nach fünfjährigem intensiven Gebrauch für alle drei Arten Säure noch völlig in gutem und brauchbarem Zustande gefunden[1]). Das Ausfüttern mit Blei hat den Nachteil, daß, sobald Luft durch den kleinsten Ritz zwischen das Blei und den Gußeisenmantel eindringen kann, sich große Beulen in dem Blei bilden, und der Schutz desselben ganz illusorisch wird, während das Lumen des Kessels sich verengt. (Druckbirnen aus säurefestem Steinzeug,

Fig. 313.



wie sie für Salpetersäure und Salzsäure und auch für verdünnte Schwefelsäuren zu verwenden sind, liefern die Vereinigten Tonwarenwerke in Charlottenburg.)

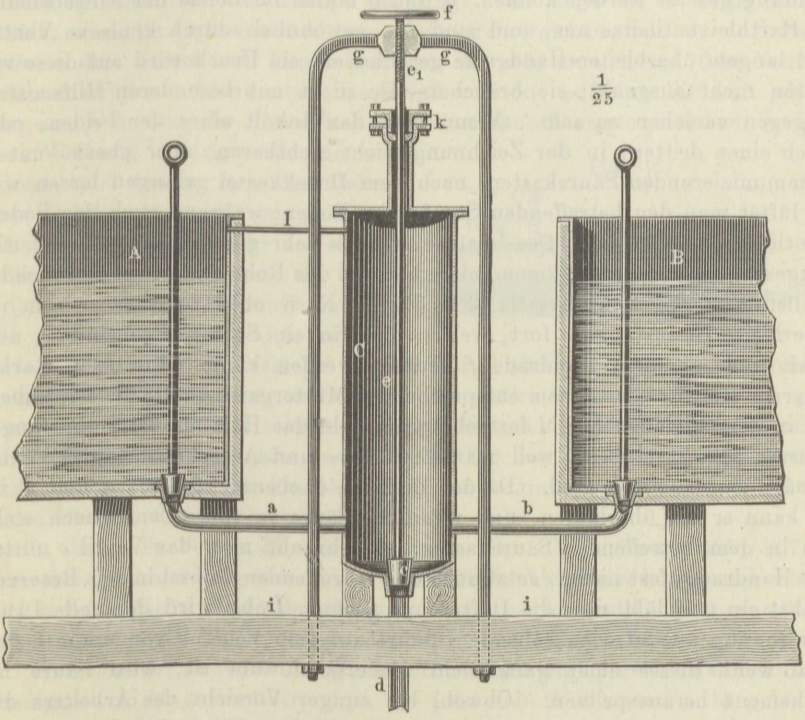
Die liegende Form hat vor der stehenden den Vorzug, daß man keinen Brunnen braucht, um den Kessel darin zu versenken, sondern daß dieser auf dem Erdboden liegen kann und überall frei zugänglich ist, ferner daß, wenn

[1]) Mir ist ein Fall bekannt, wo Druckkessel aus einer der berühmtesten, speziell für chemische Fabriken arbeitenden englischen Gießereien stets nach höchstens sechs Monaten explosionsartig sprangen, während solche aus einer lokalen, sonst nur gewöhnlichen Maschinenguß liefernden Gießerei sozusagen ewig dauern. Bei den Druckkesseln aus den Gießereien in Widnes sollen Sprünge nie vorkommen, wenn sie für Schwefelsäurehebung benutzt werden, wohl aber bei der Hebung von Gemischen von Schwefelsäure und Salpetersäure. Nach privater Auskunft ist es doch besser, in allen Fällen die Druckkessel mit Blei auszufüttern.

der Druck zu stark wird, der schwächste Teil, das Mannloch, an der Seite liegt, wodurch beim Herausspritzen der Säure nicht so großer Schaden für Menschen und Maschinerie angerichtet wird, als bei senkrechtem Ausspritzen, besonders wenn man den Zylinder gleich so legt, daß das Mannloch von der Maschinerie abgewendet ist.

In Fig. 313 bedeutet *A* den Druckkessel, dessen Wände 0,050 m stark sind. *b* ist der Hals mit dem durch Schrauben angesetzten Mannlochdeckel *a*[1]), ein dicker Gummiring bewirkt die Dichtung. *c* ist eine angegossene Aus-

Fig. 314.



buchtung an der Unterseite von *A*, in welche das Steigrohr *g* hineinragt, um den Inhalt aus *A* so gut wie vollständig austreiben zu können. *def* sind drei Stutzen, von denen *d* zur Einführung der Säure, *e* zu der des Luftrohres und *f*, der weiteste, zu der des Steigrohres dient. Die aus Blei bestehenden Röhren haben sämtlich starke angelötete Bleiflanschen, welche auf dem Flansch der Stutzen *def* aufliegen, und dadurch, daß lose Eisenringe oben darauf gelegt und alle drei durch Schraubenbolzen zusammengezogen werden, wird die Dichtung eine vollkommene. Der Füllstutzen *d* kann auch offen gelassen und nach jeder Füllung durch eine kleine aufgeschraubte Scheibe verschlossen werden; meist findet sich jedoch ein Einlaßventil für die Säure von der Gestalt, wie sie Fig. 314 zeigt. (Eine davon etwas verschiedene Form ist

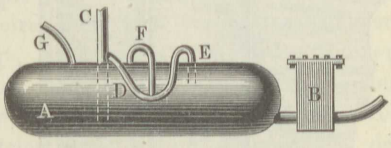
[1]) Zuweilen schreibt man vor, den Druckkessel ohne Mannloch zu gießen, was zwar jedes Lecken aus diesem Grunde verhindert, aber den Guß viel schwieriger machen muß.

von mir in meiner ersten Veröffentlichung über den Gloverturm, Dingl. polyt. Journ. **201**, 350, beschrieben und abgebildet worden; die einfachen Stöpsel mit Hebelstangen, wie sie sonst in den Büchern, sämtlich nach Muspratt, abgebildet sind, können keinen großen Druck aushalten.) *A* und *B* sind Säurebehälter, welche nicht gerade so dicht bei dem Druckventile *c* aufgestellt zu sein brauchen, als es die Fig. 314 angibt. *C* ist ein Zylinder von starkem Blei, etwa 25 cm weit, dessen Mündung so hoch wie die Oberseite der Säurebehälter ist, welcher aber tiefer als diese ist, so daß sie durch die von ihrem Boden abgehenden Röhren *a* und *b* mit dem Zylinder *C* in Verbindung gesetzt werden können. *a* und *b* laufen im Boden der Säurebehälter in Hartbleiventilsitze aus, und sind für gewöhnlich durch konische Ventile mit langem überbleiten Handgriffe geschlossen; ein Druck wird auf diese von unten nicht ausgeübt; sie brauchen also nicht mit besonderen Hilfsmitteln dagegen versehen zu sein. Wenn man den Inhalt eines der beiden, oder auch eines dritten, in der Zeichnung nicht sichtbaren, aber ebenso mit *C* kommunizierenden Säurekastens nach dem Druckkessel gelangen lassen will, so lüftet man den betreffenden Stopfen im Boden, während auch das Bodenventil *c* in *C* offen ist. Das letztere, welches sehr gut in seinen Hartbleisitz eingeschliffen sein muß, kommuniziert durch das Rohr *d* mit dem betreffenden Füllstutzen des Druckkessels (Fig. 313). Nach oben setzt es sich in die überbleite Eisenstange *e* fort, welche oben in ein Schraubengewinde e_1 ausläuft und mit dem Handrade *f* gedreht werden kann. Ein sehr starker eiserner Bügel *gg* mit einem entsprechenden Muttergewinde für die Schraube e_1 ist in dem Bodengebälk *ii* festgebolzt; sowohl das Holz als die Eisenstangen müssen sehr stark sein, weil man beim Ein- und Ausschrauben des Ventils großen Zug ausüben muß. Da der Zylinder *C* ebenso hoch als *A* und *B* ist, so kann er nie überlaufen, und wenn die Säure in ihm ebenso hoch steht, als in dem betreffenden Säurekasten, so schraubt man das Ventil *c* mittels des Handrades fest nieder, setzt auch den betreffenden Stöpsel in dem Reservoir selbst ein und läßt nun die Luftpumpe gehen. Dabei wird der volle Druck der (häufig um 30 m zu hebenden) Säure auf dem Ventil *c* von unten lasten, und wenn dieses nicht ganz dicht niedergeschraubt ist, wird Säure mit Vehemenz herausspritzen. Obwohl bei einiger Vorsicht des Arbeiters dies nie vorkommen sollte, so haben doch verschiedene Unglücksfälle durch Bespritzen mit Säure dahin geführt, daß man den Zylinder *C*, wie hier gezeigt, mit einem Deckel und einer Stopfbüchse *k* versieht, durch welche die Stange *e* durchgeht; das Spritzen kann dann nichts schaden, da die Säure nicht heraus kann. Zugleich dient die Stopfbüchse als Führung für die Ventilstange, welche man sonst auf anderem Wege erreichen muß. Zuweilen (nicht immer) findet man ein kleines Verbindungsrohr *l* zum Abführen des etwa Überspritzenden in einen der drei Säurebehälter. Man kann auf diese Weise nacheinander aus den drei Säurebehältern starke Säure, Nitrose und Kammersäure vermittelst desselben Druckkessels pumpen.

In der Chemischen Fabrik Rhenania ist die Stange *e* des Einlaßventils *c* (Fig. 314) mit dem auf dem Druckkessel angebrachten Lufthahne in der Art gekuppelt, daß, wenn der Kessel gefüllt ist, der Wärter den Lufthahn nicht irrtümlich zuerst schließen kann, sondern das Ventil *c* niederschrauben muß, ehe er den Lufthahn schließen und die Verbindung mit der Luftpumpe herstellen kann.

Eine automatisch wirkende Vorrichtung zur Füllung der Druckkessel, welche von Harrison Blair konstruiert ist und nach Mactear[1]) sehr gut arbeiten soll, ist im folgenden nach Richardson und Watts Chemical Technology, vol. I, part V, p. 217 wiedergegeben. In Fig. 315 ist *A* ein Zylinder von starkem Blei (? wohl Gußeisen!); *B* ein Ventilkasten, *C* ein Druckrohr, von welchem das Rohr *D* ein wenig oberhalb des Kessels abgezweigt ist. *D* setzt sich nach *E* fort und tritt dort etwa 10 cm tief in das Innere des Kessels ein. *F* geht nur gerade durch die Gefäßwandung hindurch und vereinigt sich mit *D* an dessen tiefster Stelle. *G* ist das Rohr, welches die Luft von der Pumpe herbringt. So lange als *D* keine Säure enthält, wird die Luft aus dem Kessel hindurchstreichen, und da auf diese Weise in dem Kessel kein Druck herrscht, so wird er sich von dem Ventilkasten aus füllen. Wenn aber das Gefäß voll ist, so kann die Luft nicht mehr aus *F* heraus; die Flüssigkeit wird dann aus *E* emporgetrieben, dessen obere Wölbung niedriger als die von *F* liegt, und indem sich die Heberröhre *D* füllt, kann die komprimierte Luft überhaupt nicht mehr auf andere Weise wirken, als daß sie die Säure in dem Druckrohre *C* herauftreibt und nach einem beliebigen Orte schafft.

Fig. 315.



Sowie nun aber der Säurespiegel in dem Kessel sinkt, wird dies auch gleichzeitig in *D* der Fall sein, und sobald die untere Biegung von *D* frei geworden ist, wird die Luft hindurchströmen, die noch in *D* befindliche Flüssigkeit mit fortreißen und jetzt, nach Aufhebung des Druckes, das Spiel von neuem durch Füllung des Kessels von *B* aus beginnen, ohne daß die Luftpumpe überhaupt unterbrochen wird.

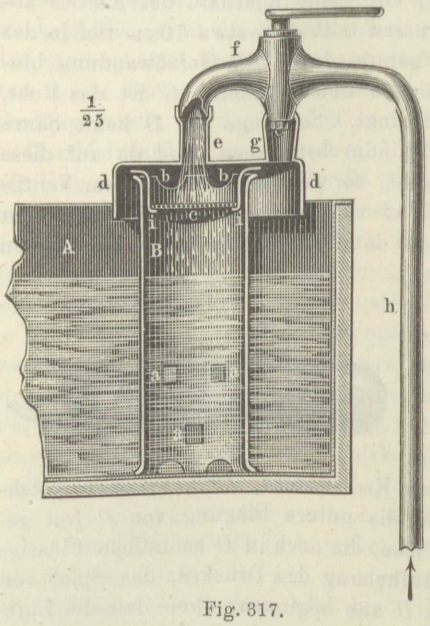
In Chem. Tr. Journ. **17**, 82 und Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, S. 749 findet sich die Abbildung eines mittels eines Holzschwimmers bewegten Ventils, welches beim Niedergange der Säure in dem Druckkessel die komprimierte Luft selbsttätig abschließt, sobald die Säure fast vollständig ausgepumpt ist.

Wenn bei der allgemein üblichen Konstruktion die Operation des Pumpens beendigt ist, so fängt die Luftpumpe, der jetzt kein Widerstand mehr geboten ist, auf einmal an, mit großer Geschwindigkeit zu gehen und macht durch das Geräusch den Arbeiter darauf aufmerksam, daß sie still gestellt werden muß; jetzt wird auch sofort der Lufthahn an dem von der Pumpe zum Druckkessel führenden Rohre aufgemacht. Trotzdem wird es nicht zu vermeiden sein, daß die komprimierte Luft mit den letzten Anteilen der Säure aus dem Druckrohre oben mit Vehemenz heraustritt, und um dem Herausschleudern von Säure dabei vorzubeugen, muß man besondere Einrichtungen treffen, wie z. B. diejenige in Fig. 316. Man sieht daselbst in dem zur Aufnahme der Säure dienenden Reservoir *A* einen unten und oben offenen Bleizylinder *B* stehen. Dieser ist unten an einigen Stellen ausgezackt und die in ihn geschnittenen Löcher *a a* tragen noch weiter zur freien Kommunikation der Flüssigkeit zwischen *B* und *A* bei. Auch oben ist der Rand von *B* mit einigen ziemlich großen Ausschnitten *b b* versehen. In den Zylinder *B* hängt von oben an einigen Bleistreifen *i i* die siebartig durchlöcherte Platte *c* herein,

[1]) Journ. of the Society of Arts 1878, S. 558.

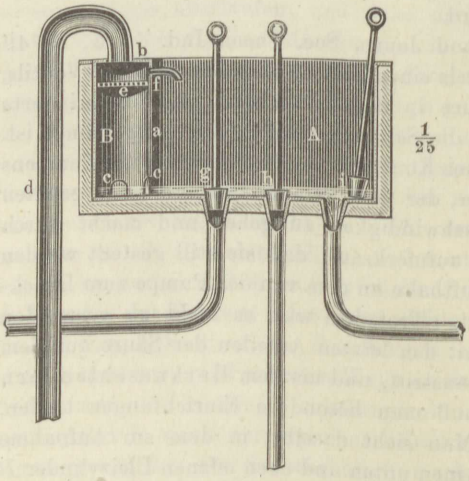
und er ist ferner von dem Deckel *dd* bedeckt, der nur lose aufliegt, und gerade vermittelst der Bleistreifen *ii* in einiger Entfernung von dem Rande von *B* gehalten wird, so daß die Luft zwischen dem letzteren und *d* entweichen kann. *d* hat einen 0,20 m tief herabreichenden Rand. Zentral über *B* ist *d* mit einem Röhrenansatze *e* versehen, in den der Hartbleihahn *f* des Druckrohres *h* eingelötet ist; da es außerordentlich schwer ist, einen solchen Hahn, namentlich bei großem Drucke, dicht zu halten, so ist er unten von dem Rohre *g* umgeben, welches ebenfalls in *d* einmündet und das Abtropfende nach *A* ableitet.

Fig. 316.



Die Vorrichtung wirkt nun in folgender Weise. Wenn die durch *h* emporgetriebene Säure oben ankommt, so fließt sie durch *f* und *e*, dann durch das Sieb *c* und in den Zylinder *B*, von wo sie leicht nach *A* übertritt. Wenn aber im letzten Stadium ein gepreßter Luftstrom zugleich mit Säure ankommt, so kann nicht nur die letztere jetzt nicht herumspritzen, sondern es kann auch der Luftstrom auf die Oberfläche der Säure im Reservoir nicht mehr in der Art wirken, daß sie umhergeschleudert wird, denn er bricht sich an dem Siebe *c* und entweicht durch die Öffnungen von *c* und den ringförmigen Raum unter *d* ohne Schaden; die ihn begleitende Säure aber fließt durch das Sieb *c* ruhig ab. Der Hahn *f* (und das Rohr *g*) sind übrigens nur dann nötig, wenn man mit einem einzigen Druckrohre mehrere ziemlich weit voneinander entfernte Säurebehälter versehen will, z. B. eines auf dem Absorptionsturme und zwei auf dem Gloverturm; dann muß man das Druckrohr in zwei Zweige teilen und jedem seinen Abschlußhahn geben, von denen nur der des gerade zu füllenden Behälters geöffnet wird. Wenn jedoch die zu füllenden Behälter nahe aneinander liegen, so braucht man keine Hähne, sondern kann sich der einfacheren Vorrichtung Fig. 317 bedienen, welche man auch noch bedeutend kleiner machen kann, als der Deutlichkeit wegen dort angegeben ist. In

Fig. 317.



dem kleinen ausgebleiten Kasten *A* ist eine besondere Abteilung *B* durch eine bleierne Scheidewand *a* und Decke *b* abgegrenzt. Unten ist die Wand von *B* mit den Auszackungen *cc* zur Kommunikation mit *A* versehen. Das Druckrohr *d* mündet in den Deckel *b*; die Luft stößt sich an dem Siebe *e* und entweicht unschädlich aus der Röhre *f*. Im Boden von *A* sind drei Ventilsitze *g*, *h* und *i*, die mit ebenso viel, nach verschiedenen Säurebehältern führenden Röhren verbunden sind; aber nur eines der Ventile wird immer offen gelassen (in der Zeichnung gerade *i*); die anderen beiden bleiben durch Pflöcke verschlossen; die mit ihnen kommunizierenden Behälter empfangen also nichts.

Nagelschmidt (D. R.-P. Nr. 279 074) verhütet das stoßweise Entleeren oder Spritzen durch Einschaltung eines Zwischenapparates.

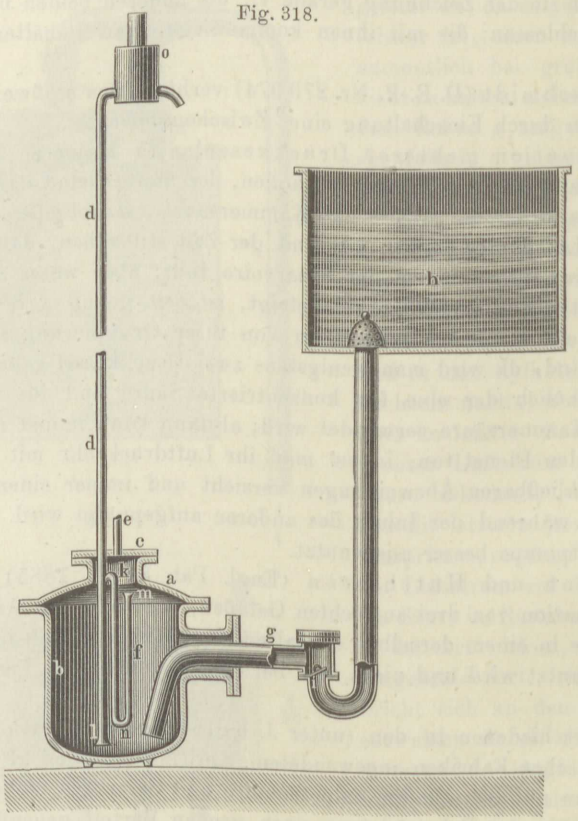
Kombination mehrerer Druckkessel. In kleineren Fabriken ist gewöhnlich nur ein Druckkessel vorhanden, der abwechselnd dazu dient, um sämtliche starke Säure, Nitrose und Kammersäure aufzupumpen. Dabei muß freilich die Luftpumpe immer während der Zeit stillstehen, daß der Druckkessel sich aus irgend einem der Reservoire füllt; aber wenn das Kammersystem nicht 4000 bis 6000 m übersteigt, ist Zeit genug dafür vorhanden. Wo aber mehr Kammern (abgesehen von ihrer Gruppierung zu Systemen) vorhanden sind, da wird man wenigstens zwei Druckkessel gebrauchen, von denen gewöhnlich der eine für konzentrierte Säure und für Nitrose, der andere für Kammersäure verwendet wird; alsdann kann immer noch dieselbe Luftpumpe den Dienst tun, indem man ihr Luftdruckrohr mit zwei, durch Ventile abschließbaren Abzweigungen versieht und immer einen Kessel sich füllen läßt, während der Inhalt des anderen aufgepumpt wird. Dabei wird also die Luftpumpe besser ausgenutzt.

Johnson und Hutchinson (Engl. Pat. 8141, 1885) beschreiben eine Kombination von drei aufrechten Gefäßen, welche in der Art verbunden sind, daß die in einem derselben enthaltene komprimierte Luft immer in dem nächsten benutzt wird und nicht, wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, verloren geht.

Die verschiedenen in den (unter J. Kolbs Generaldirektion stehenden) Kuhlmannschen Fabriken angewendeten „Emulseure“ und „Pulsometer“ sind zwar am nützlichsten für Salpetersäure und Salzsäure, sollen aber auch für die Hebung der Schwefelsäure noch großen Vorteil gegenüber den gewöhnlichen Druckkesseln mit Luftpumpen gewähren. Sie sind in Fischers Jahresber. 1887, S. 505 ff. beschrieben; der beste davon, das Laurentsche Pulsometer, ist von Lunge in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 664 genauer beschrieben und abgebildet worden. Der in drei Formen, Fig. 318 bis 296, gezeigte Apparat wird für Schwefelsäure aus einem Gußeisenkessel und Bleiröhren, für Salzsäure und Salpetersäure aus einem Tongefäß und Tonröhren hergestellt. Fig. 318 und 319 eignen sich für Gußeisen, Fig. 320 für Ton. Der Deckel *a* wird auf den Kessel *b* im ersteren Falle am besten mittels eines Bleiringes, im zweiten Falle mit Kautschuk gedichtet. *c* ist das Mannloch (welches bei dem Tongefäße fortfallen kann), durch dessen Deckel das Steigrohr *d* und das Luftdruckrohr *e* hindurchgehen. Das Steigrohr *d* ist mit dem seitlichen Heber *f* verbunden, welcher, wie wir sehen werden, das Spiel des Apparates bewirkt. Das Speiserohr *g* steht in Verbindung mit dem Säurebehälter *h*; dieser muß so hoch aufgestellt sein, daß selbst bei

völlig angefülltem Pulsometer und fast leerem Behälter h noch eine Flüssigkeitssäule von etwas größerer Höhe, als die Länge des längeren Heberarmes von f beträgt, auf dem Pulsometer lastet. Die Klappe i, welche auch durch ein Kugelventil oder (namentlich bei Salzsäure oder Salpetersäure) durch ein am unteren Ende von g angebrachtes Kautschukrohr mit Schlitz (Bunsenventil) ersetzt werden kann, wie es Fig. 320 zeigt, verhindert das Zurücksteigen von Säure nach h, während sie in d aufsteigt. Es ist kaum nötig,

Fig. 318.



zu sagen, daß alle Verbindungen in bekannter Weise vollkommen gedichtet sein müssen; das Rohr d muß so eingelegt sein, daß man es mit dem Heber f zur Besichtigung des letzteren herausziehen kann.

Der Apparat arbeitet wie folgt. Die Flüssigkeit läuft aus dem Behälter h durch g nach b, wobei die ohne Unterbrechung von der Luftpumpe her durch e einströmende Druckluft durch f und d entweicht. Sobald sich das Gefäß b bis zur oberen Mündung von f gefüllt hat, kann die Luft nicht mehr gut hinaus, und entsteht daher schon ein wenig Druck. Trotzdem steigt infolge des Trägheitsmomentes die Säure noch immer etwas höher, kommt bis zum höchsten Punkte des Hebers (bei k) und bringt diesen zum Fließen, worauf sich sofort das Flüssigkeitsniveau in allen Röhren auf die Höhe der Ausflußöffnung von f, also auf m, einstellt. Da nun die Luft nicht mehr entweichen kann, so vermehrt sich der Druck allmählich und die Flüssigkeit steigt im Rohre d auf, während sie in dem Kessel b sinkt. Da der Druck auf dem

Flüssigkeitsspiegel in *b* auf allen Punkten der gleiche sein muß, und jeder Punkt auch den Gegendruck der Flüssigkeitssäule in *d* auszuhalten hat, so muß die Säure innerhalb des äußeren Heberschenkels von *f* genau ebenso wie in dem Kessel *b* sinken (wie dies genau eingestellt werden kann, werden wir unten sehen) und das Niveau in beiden schließlich bei *n* ankommen. Jetzt wird, da die Höhe der Säule am unteren Ende *l* des Rohres *d* bis zu seinem oberen Ausflusse *o* immer noch etwas größer als diejenige von dem tiefsten Punkte des Hebers *n* bis zum Ausflusse *o* ist, die Luft die Säure von *n* nach *o* hinauswerfen, der Druck im Inneren von *b* wird aufhören, und dieses Gefäß wird sich von neuem von *h* aus durch *i* und *g* anfüllen können. Selbst wenn durch Zufall bei der letzten Wirkung etwas Säure aus *d* nach dem Heber *f* zurückgeflossen wäre und diesen angefüllt hätte, so wird doch der dadurch verursachte Druck die Anfüllung von *b* aus *h* nicht hindern können, da, wie oben angeführt, durch dessen höhere Aufstellung für einen entsprechenden Druck aus *h* gesorgt ist. — Sollte während der Hebung der Säure der Ausfluß aus *o* wegen der Reibung in *d* nicht so stark sein, als dem Volum der bei *e* eintretenden Luft entspricht, so wird natürlich starker Druck auf den Flüssigkeitsspiegel in *b* entstehen, und es kann dann schließlich die Säure im Heber bis an den Punkt *n* gedrückt werden, ehe das äußere Niveau in *b* bis dahin gesunken ist; alsdann wird die Luft unaufhörlich in Blasen durch *n* nach *d* und *o* aufsteigen, indem sie die entsprechende Flüssigkeitsschicht schwebend hält. Dieses Durchglucken kann man aber leicht von außen hören, wenn

Fig. 319.

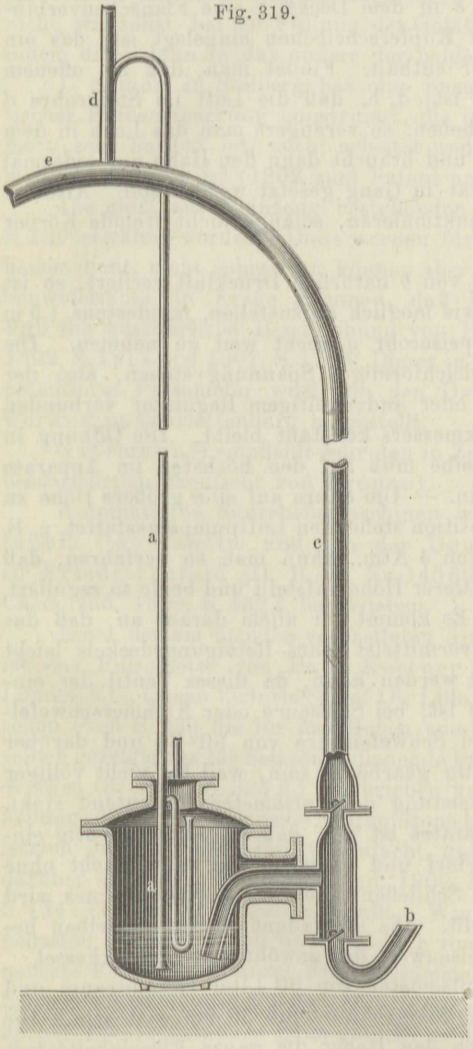
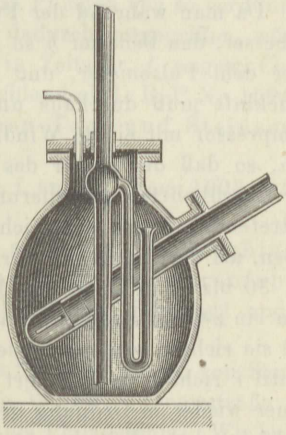


Fig. 320.



man das Ohr an *d* legt und kann dann diesen Übelstand beheben, indem man zunächst den Druckluftthahn ein wenig schließt und später auf dem folgenden Wege eine bleibende Regulierung anbringt, die bewirkt, daß der Druck in dem Pulsometer nie höher als einige Zentimeter über den zur Hebung im Rohre *d* nötigen steigt. In dem Druckluftrohre *e*, welches 5 bis 6 mm weit ist, wird zwischen dem darauf angebrachten (hier nicht gezeigten) Abschlußhahn und der Mündung von *e* in dem Deckel *c* eine Flanschenverbindung eingeschaltet, in welche ein Kupferscheibchen eingelegt ist, das ein Loch von etwa 1 mm Durchmesser enthält. Findet man, daß bei offenem Hahne dieses Loch noch zu weit ist, d. h. daß die Luft im Steigrohre *d* durchgluckt, anstatt die Säure zu heben, so verengert man das Loch in dem Kupferscheibchen soweit als nötig, und braucht dann den Hahn nur jedesmal ganz zu öffnen, sobald der Apparat in Gang gesetzt werden soll. Alsdann kann er jahrelang ohne Störung funktionieren, solange nicht fremde Körper in das Ventil *i* geraten.

Da man während der Füllung von *b* natürlich Druckluft verliert, so ist es besser, den Behälter *h* so hoch wie möglich aufzustellen, mindestens 1,5 m über dem Pulsometer, und das Speiserohr *g* recht weit zu nehmen. Die Druckluft muß durchaus unter gleichförmiger Spannung stehen, also der Kompressor mit einem Windkessel oder anderweitigem Regulator verbunden sein, so daß der Zeiger des Druckmessers konstant bleibt. Die Öffnung in der durchbohrten Regulierungsscheibe muß auf den höchsten im Apparate eintretenden Druck eingerichtet sein. — Um Säure auf eine größere Höhe zu heben, als der Druck der zur Disposition stehenden Luftpumpe gestattet, z. B. auf 30 bis 35 m Höhe mit Luft von 4 Atm., kann man so verfahren, daß man ein zweites Pulsometer auf mittlerer Höhe aufstellt und beide so reguliert, daß sie richtig zusammenspielen. Es kommt vor allem darauf an, daß das Ventil *i* richtig funktioniert und vermittelst eines Reinigungsdeckels leicht immer wieder in Ordnung gebracht werden kann, da dieses Ventil der einzige bewegliche Teil des Apparates ist; bei Salzsäure oder Kammerschwefelsäure kann es von Kautschuk, bei Schwefelsäure von 60° Bé und darüber muß es von Blei und sehr sorgfältig gearbeitet sein, weil bei nicht völliger Dichtheit desselben natürlich die Leistung des Pulsometers bedeutend sinkt.

Der große Vorteil dieses Apparates ist der, daß er, einmal richtig eingestellt, gar keiner Bedienung bedarf und vielmehr Tag und Nacht ohne Unterbrechung funktioniert; durch Schließen oder Öffnen eines Hahnes wird er augenblicklich ab- oder angestellt. Die einmaligen Kosten desselben betragen viel weniger, als der Brucheisenwert der gewöhnlichen Druckkessel.

Fig. 318 (S. 846) stellt ein Pulsometer von 50 Liter Gesamtraum und 40 Liter nützlichem Raum vor; das Steigrohr *d* muß 35 mm weit sein. Die Luft wird dann beim Eintritt durch den Heber die ganze Flüssigkeitssäule heben und hinausschleudern, während bei einem weiteren Rohre ein Teil der Säure zurückfließen und Luft daneben aufsteigen würde. Der Apparat kann 30 Spiele in der Stunde geben und in 24 Stunden 25 bis 30 cbm Säure heben. Der Apparat Fig. 319 (S. 847), welcher für größere Geschwindigkeit bestimmt ist, hat ein inneres Steigrohr *a* von 25 bis 35 mm Weite und ein erheblich weiteres äußeres, mit Ventil versehenes Speiserohr *b*, auf welchem ein weites Druckrohr *c*, ebenfalls mit einem Ventile, aufsitzt, das in der gezeigten Art mit dem Steigrohre *a* nahe an dessen Ausmündung verbunden ist und welches

natürlich stets gefüllt bleibt. Der Ausfluß geschieht dann unter dem Drucke der Säule *de* und kann bei großer Weite des Rohres *c* eine außerordentlich große Leistung ergeben.

Fig. 296 zeigt die für Tonapparate geeignete Form; diese sollen einen Druck von 4 Atm. aushalten können.

A. Simon[1]) beschreibt eine Kombination zweier Pulsometer, welche durch ein Y-Rohr mit selbsttätigem Kugelventil verbunden sind; dies bewirkt, daß nicht, wie sonst, bei der Füllung des Gefäßes komprimierte Luft verloren geht, indem diese dann in das andere der beiden Gefäße einströmt.

C. Simon in Stolberg hat eine pneumatische Säurepumpe mit automatischer Kolbensteuerung konstruiert, die infolge des Fortfallens von Schwimmern sehr haltbar ist, leicht arbeitet und zum Heben größerer Flüssigkeitsmengen geeignet ist (1902 zum Patent angemeldet).

Die ganz aus Steinzeug bestehenden Pulsometer von Plath sind schon S. 289 erwähnt worden. Diese werden für den vorliegenden Zweck, wo Eisen besser dient, nicht gebraucht, können aber für das Pumpen von so verdünnter Schwefelsäure in Frage kommen, daß Eisen dadurch angegriffen würde. Vgl. die ausführliche Beschreibung von Plath in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1211 und 1907, S. 1186. Dieses in Deutschland als D. R.-P. Nr. 159079 patentierte Pulsometer wird von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg hergestellt.

Guttmann[2]) empfiehlt sehr den in Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 915 beschriebenen Emulseur von Frépont.

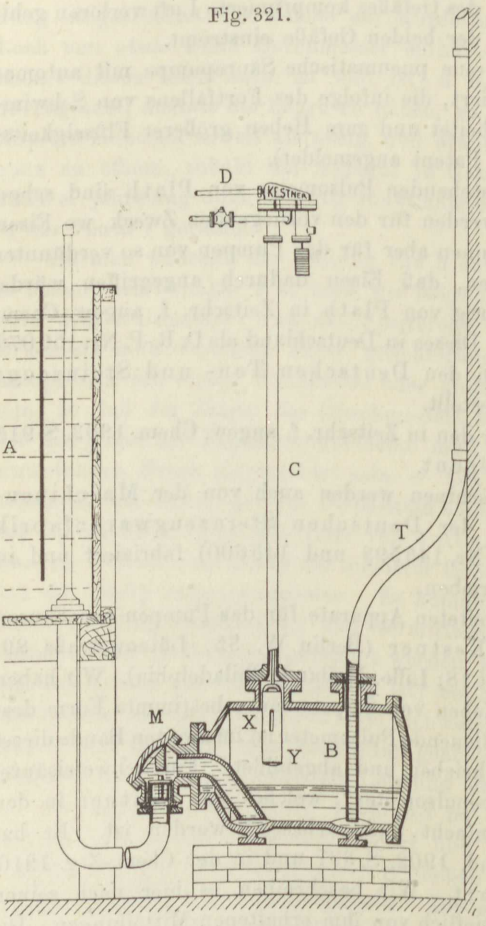
Automatische Säurehebemaschinen werden auch von der Maschinenfabrik Oggersheim und von der Deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld (D. R.-P. Nr. 145599 und 145600) fabriziert und in Chem. Ind. 1905, S. 432 f. beschrieben.

Einer der am meisten verbreiteten Apparate für das Pumpen von Säuren ist das Pulsometer von Paul Kestner (Berlin W. 35, Lützowstraße 89; London E.C., Queen Victoria Street 18; Lille, Mailand, Philadelphia). Wir haben schon oben S. 289 die für das Heben von Salpetersäure bestimmte Form desselben gezeigt; das für Salzsäure dienende Pulsometer ist im zweiten Bande dieses Werkes (3. Aufl., S. 394 ff.) beschrieben und abgebildet. Für Schwefelsäurehebung dient das „Panzer-Säurepulsometer", welches von Kestner in den letzten Jahren bedeutend vereinfacht und verbessert worden ist. Er hat darüber im Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 337 und in der Chem.-Ztg. 1910, S. 734 Veröffentlichungen gemacht. Wir beschreiben es hier nach seinen neuesten Preislisten und nach brieflich von ihm erhaltenen Mitteilungen. Die neueste Form des „Panzer-Säurepulsometers", Modell A, zeigt Fig. 321. Die Säure fließt selbsttätig aus dem höher gelegenen Reservoir *A* in den Pulsometerkörper *B*. Ist letzterer ganz gefüllt, so bewirkt die Säure den Auftrieb des Schwimmers bei *X*, wodurch mittels der Schwimmerstange *C* das Lufteintrittsventil im Druckverteilungskasten geöffnet und gleichzeitig das Luftaustrittsventil geschlossen wird. Die eintretende Preßluft drückt nun die Säure durch das Druckrohr *T* auf die gewünschte Höhe. Ein Teil der Preßluft tritt zuletzt ebenfalls in das Druckrohr ein; durch die im Apparate entstehende Wanderung der Spannung sinkt der Schwimmer und öffnet nunmehr in ent-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 356. — [2]) Ebend. 1903, S. 3133.

gegengesetzter Weise das Luftaustrittsventil, während der Eintritt der Luft ausgesperrt wird. Das Druckrohr besitzt daher kein Ventil irgend welcher Art, was für die Betriebssicherheit und die Einfachheit der Wartung sehr wesentlich ist. Die aus Gußeisen hergestellten Pulsometer eignen sich zur Förderung der Eisen nicht angreifenden Flüssigkeiten, wie konzentriertere Schwefelsäuren und kaustische Sodalaugen, während für schwache Schwefelsäure die Körper der Pulsometer mit Blei ausgekleidet werden. Die Apparate werden für Leistungen von 1000—2000—3000 Liter pro Stunde, auch bis zu 10000 Liter pro Stunde gebaut.

Fig. 321.



Wo durch den Austritt der Preßluft ins Freie Unannehmlichkeiten entstehen würden, wie bei Oleum, Anhydrid, Lösungen von schwefliger Säure, verwendet man das Modell B, wobei die Druckluft erst in eine besondere Vorrichtung geleitet wird, ehe sie ins Freie ausströmt. Diese Konstruktion zeigt Fig. 322. Ein in einer säurewiderstandsfähigen Stopfbüchse *B* geführter Platindraht *A* trägt den dem Säureniveau folgenden Schwimmer *C* und bewirkt nach oben die Umschaltung der Gegengewichtsscheibe *E*, die durch einen einfachen Mechanismus mit dem Tonhahnverschluß *F* zum Öffnen und Schließen des Lufteinund -austrittes verbunden ist. Ein über das Niveau des Speisebehälters führendes Übersteigerohr verhindert den Eintritt von Säure in den Hahnverschluß.

Im ganzen sind über 7000 Kestner-Säurepulsometer in allen Industrieländern der Welt in Betrieb. (Mitteilung aus dem Jahre 1912.)

Paul Schütze u. Co. zu Oggersheim (Pfalz) fabrizieren Säuredruckkessel von besonderer Konstruktion, die schon durch vieljährige Erfahrung als bewährt erwiesen werden; beschrieben in Chem. Trade Journ. **36**, 90 (1905).

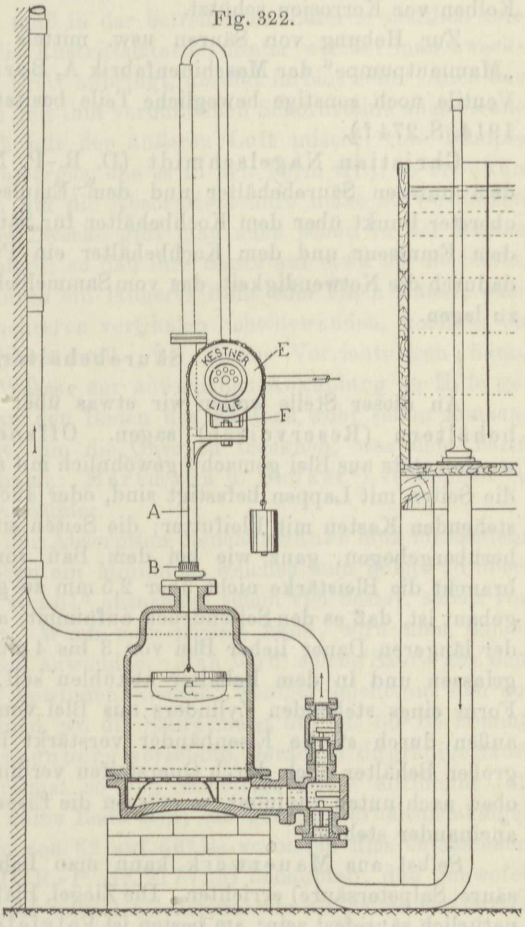
Scherbs Engl. Pat. 10051 von 1907 beschreibt einige Verbesserungen in Apparatur zur Hebung von Flüssigkeiten durch Luftdruck.

Th. Meyer[1]) weist nach, daß der Kraftverlust bei der Hebung von Säure durch komprimierte Luft außerordentlich groß ist; der Nutzeffekt

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1556 ff.

beträgt nur 2,4 Proz. des theoretischen. Von der in einer Schwefelsäurefabrik verbrauchten Kraft werden 71 Proz. zur Hebung der Säure durch Druckluft verbraucht, was 5,67 ₰ pro 100 kg 50° Bé kostet. Es ist daher eine wichtige Aufgabe, einen billigeren Weg zur Erzielung des gewünschten Resultates zu finden, und Meyer erhebt den Anspruch, dies in Form einer Zentrifugalpumpe („Turbopumpe") erreicht zu haben, die aus Hartblei besteht und von der Sächsisch-Anhaltischen Armaturenfabrik in Bernburg fabriziert wird. Er berechnet den Nutzeffekt dieser Pumpe auf 19,4 Proz. des theoretischen, also achtmal so groß wie die Leistung der Säuredruckfässer, und die Kosten der Hebung auf nur 0,71 ₰ pro 100 kg. Außerdem beansprucht er einige andere Vorteile für seine Pumpe gegenüber den Druckkesseln, nämlich: 1. geringeren Verschleiß der Säureleitungen, da es dabei keine heftigen Erschütterungen durch Luftdruck, sondern ganz gleichmäßige Arbeit gibt; 2. aus demselben Grunde weniger Kraftverlust in den Steigleitungen; 3. automatische Arbeit ohne Beaufsichtigung; 4. kein Entweichen von nitrosen Gasen, das bei der Hebung von nitroser Säure durch Druckluft unvermeidlich ist; 5. geringere Anlagekosten.

Fig. 322.



Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P.-Anm. B. Nr. 60169) verwendet ein Druckfaß mit selbsttätig bewegtem Steuerhahn, dessen Wirkung auf der Anwendung eines Quecksilberdifferentialmanometers beruht.

William Mason[1]) beschreibt einen Apparat zur Säurehebung, bei dem der Dampfzutritt zur Maschine selbsttätig abgesperrt wird, sobald der Druck im Kompressor zurückgeht, ferner die von ihm angewendete Form eines Kühlers.

Deimler gibt in Chem. Ind. 1911, S. 31—46, eine Übersicht über die neueren Fortschritte in der Konstruktion von automatischen Apparaten für die Hebung von Flüssigkeiten durch Druckluft.

[1]) Chem.-Ztg. 1914, S. 801.

Moritz (Franz. Pat. 441304) versenkt die aus säurebeständigstem Metall angefertigten Kolbenpumpen in die im Behälter befindliche Säure, wodurch viele mit dem Säurepumpen sonst verbundene Übelstände vermieden werden sollen.

Ferraris (Franz. Pat. 457936) verwendet bei Pumpen für korrosive Säuren eine Schicht von Quecksilber oder von einem geeigneten Öle, die zwischen dem Pumpenkolben und der Säure eingeschaltet wird und den Kolben vor Korrosion schützt.

Zur Hebung von Säuren usw. mittels Preßluft dient vorzüglich die „Mammutpumpe" der Maschinenfabrik A. Borsig, Berlin-Tegel, welche weder Ventile noch sonstige bewegliche Teile besitzt (Beschreibung in Chem.-Ztg. 1914, S. 274 f.).

Christian Nagelschmidt (D. R.-P. Nr. 279074) schaltet zwischen dem unteren Säurebehälter und dem Emulseur ein Heberohr ein, dessen oberster Punkt über dem Kochbehälter für Säure liegt, und bringt zwischen dem Emulseur und dem Kochbehälter ein Pulsometer an. Man vermeidet dadurch die Notwendigkeit, das vom Sammelbehälter führende Rohr in Gruben zu legen.

Säurebehälter.

An dieser Stelle wollen wir etwas über die Konstruktion von Säurebehältern (Reservoiren) sagen. Offene Behälter für Schwefelsäure werden stets aus Blei gemacht, gewöhnlich mit starkem Holzgestell, an welchem die Seiten mit Lappen befestigt sind, oder auch aus einem ganz aus Holz bestehenden Kasten mit Bleifutter; die Seiten sind oben über die Oberschwelle herübergebogen, ganz wie bei dem Bau von Kammern. In diesem Falle braucht die Bleistärke nicht über 2,5 mm zu gehen, wenn das Holzgerüst so gebaut ist, daß es den Seitendruck aufnimmt, aber man verwendet doch wegen der längeren Dauer lieber Blei von 3 bis 4 mm. Da wo die Säure heiß eingelassen und in dem Behälter abkühlen soll, macht man diesen besser in Form eines stehenden Zylinders aus Blei von 4 mm oder noch dicker, der außen durch starke Eisenbänder verstärkt ist, welche man im Falle sehr großer Behälter noch durch Quersteifen verbinden kann. Da der Druck von oben nach unten zunimmt, so müssen die Eisenbänder im unteren Teile näher aneinander stehen.

Selbst aus Mauerwerk kann man Behälter für Schwefelsäure (Salzsäure, Salpetersäure) errichten. Die Ziegel, Platten oder Quadern müssen dann natürlich säurefest sein; am besten ist Volviclava (s. u. beim Gloverturm). In diesem Falle muß der S. 174 beschriebene Mörtel aus Asbest und Wasserglas angewendet werden, mit oder ohne Zumischung anderer Substanzen, wie Schwerspat usw. Man darf diesen Mörtel nicht im frischen Zustande mit Wasser in Berührung bringen, welches das Wasserglas auflösen würde, wohl aber mit Luft oder mit Säure, welche sofort eine Ausscheidung von fester Kieselsäure hervorbringt und die Fugen dadurch dichtet. Zu der S. 174 gegebenen Beschreibung sei hinzugefügt, daß manche die Wasserglaslösung in konzentriertem Zustande (etwa 32° Bé) anwenden, und daß man einen Zusatz von Schwerspat (zuweilen von China-Clay) gerade nur dann macht, wenn man den Kitt gelegentlich wieder entfernen will, weil er sonst allzu hart wird.

Für geschlossene Behälter für Schwefelsäure und starke Salpetersäure dient am besten Eisen (Guß- oder Schmiedeeisen); ebenso für Röhren, da wo keine Luft eindringen kann, deren Feuchtigkeit die Säure verdünnt.

Arbeit mit dem Gay-Lussacturme.

Hierbei ist hauptsächlich auf folgende Punkte zu achten. Das Gas, welches in den Turm eintritt, muß in der betreffenden Laterne deutlich rote Farbe zeigen; dagegen muß die Austrittslaterne, hinter welcher man zweckmäßig ein weiß angestrichenes Brett anbringt, absolut farblos sein. Auch das oben aus dem Turme bzw. dem mit ihm verbundenen Schornsteine austretende Gas darf nicht, sowie es sich mit der äußeren Luft mischt, rote Dämpfe geben[1]). Ferner muß das Kammergas, ehe es in den Turm tritt, so trocken und so kalt als möglich sein, um die Absorptionssäure nicht zu verdünnen oder zu erwärmen. Zu diesem Zwecke gibt man auch schon in der letzten Kammer sehr wenig Wasserdampf, so daß ihre Säure auf etwa 50° Bé bleibt, und führt oft das Gas noch durch ein längeres Rohr oder einen Kanal, oder in einen flachen Kasten mit mehreren vertikalen Scheidewänden, worin es im Zickzack hin und her streichen muß. Bei diesen Vorrichtungen kann, namentlich im Sommer, noch Wasser zur äußerlichen Abkühlung zu Hilfe genommen werden; auch wird an den Boden des Kastens wohl schon konzentrierte Schwefelsäure gebracht, um die Gase zu trocknen, was dem Turm einigermaßen Arbeit vorwegnimmt. Hartmann u. Benker[2]) verwenden zu demselben Zwecke einen Röhrenkühler.

Stärke der Säure. Die zur Absorption dienende Säure muß mindestens 60° Bé zeigen; doch ist das eben ein Minimum, welches man immer zu überschreiten suchen sollte; Säure von 61° absorbiert schon viel besser, solche von $61^1/_2$ oder 62° Bé noch besser. Wenn man irgend kann, wird man immer 62grädige Säure zur Absorption anwenden. Man wird solche Säure aus dem Gloverturme mit Leichtigkeit gewinnen können; weniger leicht aus den auf den Pyritöfen stehenden Pfannen, wo die Säure meist nur bis 60° Bé kommt. Daß man aber, wie es Schwarzenberg vorschlug, geradezu 66grädige Säure nehmen sollte, weil diese dreimal so viel salpetrige Säure aufnimmt, als 60grädige, davon kann gar keine Rede sein; die ganz unverhältnismäßigen Mehrkosten der Konzentration von 62 auf 66° Bé verbieten dies entschieden.

Heinz und Petersen (D. R.-P. Nr. 217723) behaupten, daß Schwefelsäure von 54 bis 56° Bé viermal so viel Stickstoffoxyde als Säure von 60° Bé absorbieren könne und daß die erstere sich daher viel besser für die Verwendung im Gay-Lussacturm eigne. Dies vermeide die Notwendigkeit, die aus dem Gloverturme kommende Säure weiter zu konzentrieren; man braucht sie nur abzukühlen, ehe man sie im Gay-Lussacturme verwendet, wo sie die Stickstoffoxyde außerordentlich schnell und ohne sich zu erwärmen absorbiert, so daß hierbei viel weniger Gefahr von Verlusten als bei der gegenwärtig üblichen Verwendung von höher konzentrierten Säuren besteht.

---

[1]) Aus Stolberg höre ich (1902), daß bei normalem Gange der Kammern die Austrittsgase an der Luft meist gelblich gefärbt sind, selbst bei nur 0,5 Proz. Verbrauch an Salpeter (auf 100 Säure von 60° Bé), während umgekehrt bei hohem Salpeterverbrauch manchmal die Gase farblos abgehen. Ähnliches hat man in Ütikon beobachtet (Bildung von Stickoxydul?). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 136.

Die Denitrierung sei auch leichter, da man die nitrose Säure nicht zu verdünnen braucht, und dies geschehe viel schneller als bisher.

Diese Behauptungen werden hier mit allem Vorbehalt wiedergegeben, da sie in vollem Widerspruch mit allem, was sonst über diesen Gegenstand bekannt ist, stehen.

Abkühlung der Säure. Vor allem muß darauf gehalten werden, daß die Säure, welche zur Absorption dient, so kalt als möglich sei. In der Hitze ist die Absorption sehr unvollständig; es geht viel Salpetergas verloren und daneben entsteht schwache Nitrose. Auch ist dann die reduzierende Wirkung des Koks viel stärker (S. 379). Bornträger[1]) verlangt gar eine Abkühlung bis auf 5°; aber dies ist natürlich praktisch nicht ausführbar. In den französischen Fabriken hält man sogar 25° für die beste Temperatur für den vorliegenden Zweck. Man muß also entweder einen sehr großen Behälter haben, in dem die in Pfannen oder im Gloverturme konzentrierte Säure sich abkühlen lassen kann, ehe sie für den Gay-Lussacturm verwendet wird, oder, da die Abkühlung durch Ausstrahlung an die Luft sehr langsam vor sich geht, namentlich im Sommer, und in großen Fabriken ganz enorme Behälter dafür nötig sein würden, so wendet man eine spezielle Kühlvorrichtung an. Als solche findet man in vielen Fabriken Doppelrinnen angebracht, eine äußere mit Wasser gefüllte, und eine innere, in welcher die heiße Säure läuft. Allerdings haben solche Doppelrinnen eine unangenehme Neigung zum Aufblasen des Bodens, wenn einmal ein etwas größerer Druck an einzelnen Stellen stattfindet, weil das Blei in der Hitze von seiner ohnehin geringen Festigkeit noch mehr einbüßt. Diesem Übelstande kann man vorbeugen, wenn man verfährt, wie es Fig. 323 andeutet, nämlich etwa alle 10 m in der Rinne ein Rohr anbringt, welches von dem Doppelboden durch die obere Rinne in die Höhe steigt und sich über deren Seite biegt; es kann dann bei stärkerem Drucke das Wasser aus dem Doppelboden heraustreten, ohne sich mit der Säure zu mischen. Auch dient das aufsteigende Rohr zum Entweichen der Luftbläschen, welche oft in dem Wasser enthalten sind und eine Stauung desselben sowie ein Aufblasen der Rinne bewirken können.

Fig. 323.



Auf S. 500 f. der 2. Auflage d. W. ist ein früher in englischen Fabriken gebrauchter Röhren-Kühlapparat abgebildet, der jetzt wohl wenig verwendet wird.

Eine viel einfachere, dabei aber doch vollkommen wirksame Kühlvorrichtung findet sich in den meisten deutschen Fabriken. Die Säure des Gloverturmes fließt unmittelbar aus diesem in einen zylindrischen Trog aus dickem Blei von etwa 60 cm Durchmesser und Höhe oben ein, und durch ein vom Boden desselben abgehendes und sich wieder nach oben biegendes Rohr wieder aus. In dem Troge liegt eine eng gewundene Bleischlange, durch welche fortwährend von oben eingeleitetes kaltes Wasser strömt, das sich in dem vom Boden aufsteigenden Teile der Schlange erwärmt erhebt und oben weggeleitet wird. Die Kühlung geht darin gewöhnlich bis 40° und wird durch Stehenlassen in Behältern vollendet, ließe sich aber leicht bis auf 30 bis 35° schon in dem Apparate selbst bringen. Diese Art der Kühlung ist sehr rationell, weil die oben einströmende heiße Säure mit dem oberen, heißesten Teile der Wasserschlange in Berührung kommt, während die schließlich vom

[1]) Dingl. Journ. 258, 230.

Boden aus abfließende, soweit als möglich erkaltete Säure noch durch das ganz kalte Wasser in dem untersten Teile der Schlange abgekühlt wird. Auch entsteht hier kein Übelstand durch den aus der Säure sich absetzenden Schlamm, wenn man zur öfteren Beseitigung desselben ein Schlammventil im Boden des Troges anbringt, da ja die Säure durch den Trog selbst, und nicht durch die Schlange läuft, welche sich freilich im anderen Falle sehr leicht verstopfen würde, wenn nämlich die Säure durch die Schlange und das Wasser durch das äußere Gefäß liefe.

In großen Fabriken findet man zuweilen beide genannte Systeme miteinander verbunden. Vermutlich das beste System ist ein senkrechter Kühler, ähnlich wie er in einigen Steinkohlenteer-Destillationen zur Abkühlung von Benzoldämpfen angewendet wird [1]). Hierbei sind zwei Zylinder oder Kästen übereinander gestellt und durch eine große Anzahl (50 bis 100) enger, senkrechter Röhren, etwa 12 mm weit und 60 cm lang, miteinander verbunden. Das Ganze steht in einem weiteren Troge, welcher mit Kühlwasser gespeist wird. Die heiße Säure läuft in den oberen Zylinder, gelangt allmählich durch die vielen Röhren, welche eine große Kühlfläche darbieten, nach unten, steigt durch ein aus dem unteren Zylinder abgehendes Rohr wieder nach oben und fließt beinahe im Niveau des oberen Zylinders ab. Der untere Zylinder hat ein Schlammventil. Auch kann man die Säure in dem äußeren Troge und das Kühlwasser in dem inwendigen System laufen lassen.

Eine recht gute Kühlvorrichtung, die ich mehrfach gesehen habe, beschreibe ich nach mir von Dr. Stahl gegebenen Notizen. Ein Kasten von 6 m Länge, 1,5 m Breite und 15 cm Tiefe (inwendig), aus Holz mit 3 mm Blei ausgefüttert, ist durch 10 cm hohe Bleistreifen in zehn Längsrinnen von 15 cm Breite geteilt, welche an abwechselnden Enden miteinander kommunizieren und somit einen Zickzackkanal von 60 m Länge bilden. In diesem liegt ein Bleirohr von 25 bis 30 mm Weite. Die Säure läuft in der Zickzackrinne, das Kühlwasser in entgegengesetzter Richtung durch das Bleirohr. Da, wo die heiße Säure eintritt, ist die Rinne durch eine zweite, lose eingelegte Rinne von dickem Blei auf etwa 1,2 m Länge geschützt. Wenn man dieses Schutzstück etwa alle sechs Monate erneuert, so hält der Apparat viele Jahre ohne Reparaturen aus. Bei den angegebenen Abmessungen kann man damit alle 24 Stunden 18 Tons Gloverturmsäure auf 30° C abkühlen. — Eine hiermit in allen wesentlichen Stücken übereinstimmende Vorrichtung, in der die Säure sogar einen Weg von 300 m macht und dabei von 139 bis 149° auf 28 bis 39° abgekühlt wird, beschreibt Crowder [2]).

Vermutlich könnte man sehr gut mittels eines Luftstromes kühlen, indem man entweder einen solchen durch die heiße Säure durchbläst, oder die Säure in einem Turme herunterlaufen läßt, in dem durch einen Ventilator oder durch Kaminzug ein aufsteigender Luftstrom hervorgebracht wird. Bei sehr großen Säuremengen könnte freilich die Herbeischaffung der nötigen Abkühlungsluft zu teuer kommen.

Crowder (a. a. O.) bezweifelt die Notwendigkeit der Abkühlung der zur Speisung des Gay-Lussacturmes verwendeten Säure, außer wegen des Angriffes auf das Blei, auf Grund von Laboratoriumsversuchen, wonach Säure

[1]) Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., Fig. 312, S. 890. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 300.

von 1,75 Vol.-Gew. das N_2O_3 aus Kammergasen bei 100° nicht sehr viel schlechter als bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte. Aber seine Versuche sind doch gar nicht maßgebend zur Entscheidung der Frage; er ging nämlich nur so weit, daß 0,47 bis höchstens 0,69 Proz. N_2O_3 von der Säure aufgenommen werden. Wir wissen aber aus den Beobachtungen über die Salpetrigsäurespannung von Schwefelsäure (S. 373 ff.), daß diese mit der Menge der aufgelösten N_2O_3 sehr rasch wächst, immer aber mit steigender Temperatur bedeutend steigt. Bei dem geringen Prozentgehalte an N_2O_3, wie ihn Crowder anwendete, ist auch bei höheren Temperaturen die Nitrosespannung noch gering. In der Praxis muß man aber höhere Gehalte an N_2O_3 erzielen, wobei jede höhere Temperatur der Säure sofort sehr schädlich wirken muß. Diese in der 2. Auflage d. W. I, S. 503 ausgesprochene Ansicht ist durch Versuche, welche auf Hasenclevers Veranlassung von Pfeiffer angestellt wurden[1]), vollkommen bestätigt worden. Die hohe Temperatur verhindert nicht allein die Absorption von N_2O_3, sondern zerstört sogar die stärkere Nitrose.

Menge der zu verwendenden Säure. Unter gewöhnlichen Umständen wird man zur Absorption im Gay-Lussacturme mindestens die Hälfte der überhaupt produzierten Säure verwenden müssen. Man bekommt diese im Gloverturme vollständig ohne andere Kosten als die des Aufpumpens wieder; bei anderen Denitrierungsvorrichtungen kommen die Kosten des Eindampfens dazu. Häufig findet man die nötige Menge von Absorptionssäure geringer angegeben, z. B. auf ein Drittel der Gesamtproduktion; dies ist aber in den meisten Fällen sicher ungenügend, und es muß dadurch ein großer Verlust an Salpeter entstehen. Umgekehrt lassen manche Fabriken, welche mit Gloverturm arbeiten, also abgesehen von den unbedeutenden Hebekosten gar keine Eindampfungskosten haben, ihre ganze Säuremenge mindestens täglich einmal durch den Gay-Lussacturm gehen. Dies ist auch ganz in der Ordnung. Bode berechnet in seiner Schrift über den Gloverturm (S. 49), daß man bei einem Verbrauche von 4 Tln. Salpeter oder 1,75 N_2O_3 auf 100 Tle. Säure von 66° zur Absorption desselben mindestens 56 Proz. aller gebildeten Schwefelsäure von 60° braucht, wenn man ganz gesättigte (1,75 N_2O_3 enthaltende) Nitrose darstellen wolle. So starke Nitrose erhält man aber im gewöhnlichen Betriebe nicht, und muß also erheblich mehr als 56 Proz. der erzeugten Säure durch den Gay-Lussacturm fließen lassen, wenn man nicht Salpeter verlieren will. In der Tat schicken manche Fabriken viel mehr als ihre Tagesproduktion durch den Gloverturm; doch kommt man in einigen der besten mit vier Fünfteln oder fünf Sechsteln der Tagesproduktion aus. Natürlich hängt alles von der Art des Kammerbetriebes ab. Bei dem gewöhnlichen Betriebe mit etwa 1,2 cbm Kammerraum auf 1 kg Schwefel in 24 Stunden ist die genannte Menge vollkommen genügend; aber der an früherer Stelle ausführlich beschriebene Intensivbetrieb, wo so viel weniger als der erwähnte Kammerraum vorhanden ist, kann nur mit Hilfe eines großen Umlaufes von Salpeter durchgeführt werden, und in diesem Falle muß zwei oder mehrere Male Säure, als die Tagesproduktion beträgt, durch den Gay-Lussacturm gehen. Ich kenne sogar aus erster Quelle zwei derselben Firma gehörige Fabriken, welche ihre drei- bis vierfache Tagesproduktion durch den

[1]) Chem. Ind. 1893, S. 337.

Gay-Lussacturm schicken, und zwar bei dem gewöhnlichen Kammerraume von 1,2 cbm auf 1 kg Schwefel. Aber es scheint zweifelhaft, ob eine solche ungeheure Menge von Säure in den Türmen von Vorteil ist, wenn man die vermehrten Kosten des Pumpens und die Wirkung des Koks auf die Säure (S. 379) in Betracht zieht. Anderwärts fand ich, daß man das $1^1/_4$- bis $1^1/_2$fache der Tagesproduktion durch den Gay-Lussacturm gehen ließ usf. In Griesheim nimmt man $^3/_4$ der Tagesproduktion; in Stolberg (Auskunft von 1902) gegen 200 Proz. der Tagesproduktion.

Nach Sorel[1]) wurde in einer der der Gesellschaft St. Gobain gehörigen Fabriken ein Gay-Lussacturm mit 39000 Liter Säure von 60° Bé gespeist, wenn die Kammer nur 2,75 kg H_2SO_4 pro Kubikmeter in 24 Stunden machten, mit 45000 Liter für eine Produktion von 3,0 kg, mit 52000 Liter für eine Produktion von 3,5 kg und mit 62000 Liter für die Intensivproduktion von 4 kg pro Kubikmeter. Dabei betrug aber in jedem Falle der Durchschnittsverbrauch an Salpeter 0,8 kg $NaNO_3$ pro 100 kg H_2SO_4 = 2,45 kg pro 100 kg verbrannten Schwefels. (Damit vergleiche man die sehr ungünstigen, bei Verringerung des Kammerraumes immer steigenden Salpeterverbrauche von Davis, oben S. 681.)

Beschaffenheit und Prüfung der Nitrose.

Die Nitrose[2]), d. h. die am Fuße des Gay-Lussacturmes herauskommende Säure, soll nur etwa $^1/_2$° Bé schwächer sein, als die oben aufgegebene „starke" Säure; anderenfalls ist zu viel Feuchtigkeit in den Turm gelangt. Dies gilt für den gewöhnlichen Fall, wo reichlicher Kammerraum vorhanden ist und die Schwefelsäure fast vollständig in der letzten Kammer kondensiert wird. Dann wird natürlich die immer noch in den Austrittsgasen vorhandene Feuchtigkeit von der stärkeren Säure im Gay-Lussacturme absorbiert und die Nitrose entsprechend ein wenig schwächer. Aber bei dem „Intensivbetriebe" enthält das Austrittsgas aus der letzten Kammer noch eine erhebliche Menge von Säure in Nebelform, die erst im Gay-Lussacturme zurückgehalten wird und im Verein mit der zurückgehaltenen Nitrosylschwefelsäure die Nitrose etwas stärker als die zum Speisen des Turmes dienende Säure macht.

Bei richtiger Behandlung soll die Nitrose nur wenig gefärbt sein (nach frischer Auffüllung mit Koks, besonders wenn dieser nicht sehr hart gebrannt ist, tritt eine stärkere Färbung ein) und nur ganz schwach nach salpetriger Säure riechen; aber beim Verdünnen mit Wasser, besonders mit warmem, soll sie lebhaft schäumen und dicke, rote Dämpfe ausgeben. In manchen Fabriken begnügt man sich wohl mit diesem rohen Kennzeichen, um die Güte der Nitrose kennen zu lernen; in allen besseren Fabriken aber unterwirft man sie einer wirklichen Laboratoriumsuntersuchung, am besten und schnellsten nach der auf S. 425 ff. beschriebenen Permanganatmethode, hin und wieder zur Sicherheit zu ergänzen durch die nitrometrische Methode (S. 413); mit Hilfe derselben kann man von Tag zu Tag sehen, ob der Gehalt an Salpeterverbindungen zu- oder abnimmt. Im ersteren Falle wird man, bei sonst damit übereinstimmenden Kennzeichen des Kammerganges, einen Anhaltspunkt dafür bekommen, daß

[1]) Fabrication etc., S. 312. — [2]) Die chemische Untersuchung derselben ist beschrieben im 3. Kapitel, S. 411 ff.

man etwas Salpeter abbrechen kann; im zweiten Falle aber wird man früher als auf irgend einem anderen Wege entdecken können, wenn es an Salpeter zu mangeln beginnt, und den Fehler verbessern können, ehe irgend ein Schaden dadurch geschehen ist. Jedenfalls sollte der Gehalt an Nitrose nie unter 1 Proz. N_2O_3 betragen; über $2^1/_2$ Proz. ist sie wieder zu stark, und liegt die Gefahr vor, daß unabsorbiertes Salpetergas entweicht, was eben durch die Farbe der zweiten Laterne kontrolliert wird. In diesem Falle muß man mehr konzentrierte Säure oben aufgeben, und, wenn Überfluß an Salpetergasen im Kammersystem ist, etwas weniger Salpeter bzw. Salpetersäure verwenden. Selbstverständlich wird da, wo man mit ungewöhnlich großen Mengen von Säure im Gay-Lussacturme arbeitet, der Prozentgehalt derselben an N_2O_3 weit geringer als unter gewöhnlichen Umständen sein und dann auch erheblich unter 1 Proz. sinken können.

Die Gay-Lassacsäure oder „Nitrose“ ist im wesentlichen eine Auflösung von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristallen) in Schwefelsäure. Früher glaubte man, daß sie regelmäßig etwas Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) oder Salpetersäure enthalte (Winkler, Kolb, Hurter, Davis); aber diese Annahme wurde nur durch die Unvollkommenheit der früher angewendeten analytischen Methoden veranlaßt, bei denen während der Analyse selbst Salpetersäure gebildet wurde. Das Gegenteil, nämlich daß gewöhnliche Nitrose keine irgend in Betracht kommende Menge von Salpetersäure enthält, ist zuerst von mir nachgewiesen, und von mehreren späteren Beobachtern vollkommen bestätigt worden. Dies ist selbst dann noch der Fall, wenn, sei es absichtlich, wie bei Lunge und Naefs Versuchen, oder durch Unachtsamkeit, so viel Salpeter eingeführt worden ist, daß die letzte Kammer etwas Untersalpetersäure enthält[1]). Wir haben schon früher (S. 379) gesehen, daß dies unzweifelhaft der reduzierenden Wirkung der Koksfüllung im Gay-Lussacturme auf die aus dem ursprünglich vorhandenen N_2O_4 gebildete Salpetersäure zuzuschreiben ist. Bei mit nicht reduzierender Füllung versehenen Türmen würde man vermutlich weit öfter salpetersäurehaltige Nitrose finden; aber bei Kokstürmen und bei der früher in allen Fabriken üblichen Betriebsweise ist es gerade eines der Anzeichen für regelmäßigen Gang, wenn keine Salpetersäure in der Nitrose auftritt. Vermutlich ist dies doch anders bei dem „Intensivbetriebe“, wo die Kammern beinahe doppelt so viel Säure als sonst machen müssen, mit Hilfe eines großen Überschusses von Salpeter, der aber infolge der Anwendung von entsprechend großen Gay-Lussactürmen schließlich ebensogut wie sonst wiedergewonnen wird. Bei diesem Betriebe nämlich muß notwendigerweise, wie aus den später zu erwähnenden Untersuchungen von Lunge und Naef hervorgeht, in der letzten Kammer ein großer Überschuß von Stickstofftetroxyd vorhanden sein, welcher dann doch durch den Koks nicht vollständig zu N_2O_3 reduziert werden kann, und daher wird die Nitrose jedenfalls etwas Salpetersäure enthalten.

Ein sehr eigentümlicher Irrtum hat viele Jahre lang sowohl in allen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand, als auch in den Ideen aller derer bestanden, welche sich praktisch mit der Schwefelsäurefabrikation beschäftigen und den chemischen Vorgängen dabei Aufmerksamkeit schenkten. Dies ist der schon S. 368 erwähnte Irrtum, daß das Stickstoffperoxyd, N_2O_4, nur eine

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 10.

„lose“ Verbindung mit Schwefelsäure von der zum Betriebe des Gay-Lussacturmes angewendeten Konzentration eingehe, und daß deshalb in dem Turme sehr wenig N_2O_4 absorbiert werde, wenn es nicht daselbst durch SO_2 zu N_2O_3 reduziert wurde. Diese irrige Annahme, in Verbindung mit dem weiteren Irrtume, daß die Salpetergase in den Kammern wesentlich aus N_2O_4 beständen, und der richtigen Bemerkung, daß die Nitrose aus dem Gay-Lussacturme nur N_2O_3 enthält, hat die Erfindung von Brivet, Lasne und Benker (D. R.-P. Nr. 17154) veranlaßt, wonach in das Austrittsgas auf dem Wege von der letzten Kammer zum Gay-Lussacturme eine gewisse Menge von Kiesofengas mittels eines Dampfinjektors eingeführt wird. Der damit in das Ofengas eingeführte Überschuß von Feuchtigkeit wird mittels eines mit Gloverturmsäure gespeisten kleinen Koksturmes weggenommen und das Gas nun mit dem Kammeraustrittsgase vor dem Eintritt in den Gay-Lussacturm gemengt. Dabei wurde angenommen, daß das N_2O_4 zu N_2O_3 reduziert würde:

$$N_2O_4 + SO_2 + H_2SO_4 = 2\,SO_5NH.$$

Das würde auch sicher eintreten, wenn merkliche Mengen von N_2O_4 in normalen Austrittsgasen vorkämen, was aber bei gewöhnlichem Betriebe nicht, und nur bei „Intensivbetrieb“ der Fall ist, wie wir eben gesehen haben. Ich habe außerdem mit Bestimmtheit nachgewiesen[1]), daß gar kein Grund für die jenem Patente zugrunde liegende Ansicht besteht, vor allem für die Annahme, daß sich N_2O_4 nicht leicht und vollständig in 60grädiger Schwefelsäure auflöse. In der Tat sind auch die ersten, günstig lautenden Berichte über jenes Patentverfahren durch spätere Berichte nicht bestätigt worden, und muß man daran festhalten, daß bei richtiger Kammerführung das erwähnte Verfahren keinen Vorteil gewährt.

Benker ist mehrmals auf Vorschläge zurückgekommen, die sich auf die angebliche Schwierigkeit, das Stickstoffperoxyd im Gay-Lussacturme zu absorbieren, gründen, indem man an irgend welchem Orte SO_2 einführen solle, um das N_2O_4 zu N_2O_3 zu reduzieren. Er scheint selbst herausgefunden zu haben, daß dies doch im Gay-Lussacturme nicht angeht, und führt daher das SO_2 in die letzte Kammer oder aber in eine besondere zu diesem Zwecke vor dem Gay-Lussac angebrachte Kammer ein (D. R.-P. Nr. 88368). Die Gasmischung muß hier sehr genau geschehen und es sei daher besser, das SO_2 nicht in Form von Röstgas aus den Kiesöfen, sondern in der einer größeren Menge von Gas aus der ersten Kammer anzuwenden, welches noch viel SO_2 enthält (D. R.-P. Nr. 91260). Der letztgenannte Vorschlag kommt augenscheinlich auf dasselbe hinaus wie die früher (S. 687) erwähnten Vorschläge zur Mischung der Gase aus verschiedenen Teilen des Kammersystems.

Das Gelingen der Arbeit mit dem Gay-Lussacturme hängt vor allem auch von richtiger Regulierung des Zuges ab. Arbeitet man mit zu wenig Zug, so wird von vornherein der Kammerbetrieb durch das fortwährende Ausblasen von Gas und durch alle die früher erwähnten dabei auftretenden Nachteile, namentlich auch durch das Verhalten des Kieses in den Öfen geschädigt werden. Aber auch der Gay-Lussacturm selbst wird dann nicht ordentlich arbeiten; denn wenn es an Sauerstoff in der letzten Kammer vor dem Austritte der Gase fehlt, so wird noch Stickoxyd vorhanden sein, welches

[1]) Berl. Ber. 1882, S. 488.

sich nicht höher oxydieren kann, und unabsorbiert durch den Turm geht, um dann erst beim Austritt in die äußere Luft rote Dämpfe zu bilden. Daneben aber wird in diesem Falle noch Schwefeldioxyd vorhanden sein, und dies ist noch schlimmer, indem es auf die noch vorhandene Nitrosylschwefelsäure in der Säure, mit welcher die Koks in dem Turme getränkt sind, zersetzend wirkt und ihre Stickstoffverbindungen ebenfalls als Stickoxyd fortführt. Bei dem früher oft betonten Gehalte der Austrittsgase von 5 bis 6 Proz. Sauerstoff kann dies nicht in irgend erheblichem Maße vorkommen.

Wenn auf der anderen Seite zu viel Zug vorhanden ist, also bei armen Röstgasen, so wird das Schwefeldioxyd nicht Zeit haben, sich in den Kammern in Form von Schwefelsäure zu kondensieren, es wird zum Teil noch in den Turm gelangen und daselbst die eben erwähnte Zersetzung und den Verlust der Nitrose hervorrufen.

In beiden Fällen wird also ganz dieselbe Erscheinung eintreten, als ob die letzte Kammer keinen Überschuß an Salpetergasen enthielte, und wenn man mit dem Salpeter zu sehr geizt, so wird man ihn in der Tat auf die eben beschriebene Weise erst recht verlieren, indem das Schwefeldioxyd den Stickstoff der Nitrose als Stickoxyd in die Luft jagt.

Ein solcher, natürlich ganz fehlerhafter Gang des Turmes wird sich ankündigen durch das Entweichen von roten Dämpfen aus dem Schornsteine, durch die Analyse der Nitrose, und schon durch deren Aussehen, indem die sonst ganz oder fast farlose Flüssigkeit dunkelviolett bis zur Undurchsichtigkeit wird und mit zahllosen kleinen Bläschen von Stickoxyd angefüllt ist, wobei durch Schwefelsäurebildung starke Erwärmung stattfindet[1]). Das Schlimmste ist, wenn man abwechselnd Schwefeldioxyd in den Gay-Lussacapparat gelangen läßt und wieder nicht. Es kann sich dann also abwechselnd nitrose Schwefelsäure bilden und wieder zerlegt werden; bei konstantem Zutritt von zu viel Schwefeldioxyd in den Turm kommt es aber gar nicht mehr zu einer Absorption von Salpetergasen, und in diesem Falle ist der Turm nicht mehr ein Absorptionsapparat, sondern einfach eine Fortsetzung des Kammerraumes (Bode, a. a. O. S. 124). Man seht daraus, wie Bode mit Recht sagt, daß in diesem Falle die eine Vervollkommnung, die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure, mit Notwendigkeit die andere nach sich ziehen mußte, nämlich bessere Kondensation des Schwefeldioxyds, oder besseres Ausbringen an Schwefelsäure.

Der auf diese Quelle zurückzuführende Verlust an Salpeter ist oft unterschätzt worden, besonders früher, ehe die Analysenmethoden so gut wie heute entwickelt waren; man findet sogar, daß dieselben Umstände, welche die volle Wirkung des Gay-Lussacturmes verhindern, schon dann eintreten, wenn man eine Probe der Austrittsgase behufs ihrer Untersuchung durch Absorptionsflaschen gehen läßt. Ganz sicher ist der von Jurisch und Anderen bei ihren Analysen gefundene Gehalt an Salpeter in den Austrittsgasen weit unter der Wirklichkeit gewesen, was an und für sich die meisten für die angebliche Zerstörung an Salpeter im Gloverturm angeführten Gründe hinfällig macht. Nach Sorel, Fabrication etc., S. 313, hat Benker gefunden, daß der Gay-Lussacturm zuweilen zwei Drittel der Salpetergase unabsorbiert entweichen

[1]) Bode, Anmerkung zu H. A. Smiths Chemie d. Schwefelsäurefabrikation, S. 112.

läßt, und Sorel (ebend. S. 313 und 393) stimmt dem zu, auf Grund der „Nitrosespannung" der Gay-Lussacsäure. Er fand, daß dieser unvermeidliche Verlust fast den ganzen Verlust in dem von ihm geführten Kammersystem deckte, nämlich 2,66 Proz. von den im ganzen auf 100 Schwefel verbrauchten 2,8 Proz. $NaNO_3$, so daß sozusagen gar keine „Zerstörung" von Salpeter („chemischer Verlust") stattfand, da ja immer ein wenig Salpeter mit der fabrizierten Schwefelsäure fortgeht.

Petersen (D. R.-P. Nr. 208828; Amer. Pat. 904147) will Störungen bei dem „Intensivbetriebe" der Kammern (S. 680 usw.) dadurch vermeiden, daß er zwischen die letzte Kammer und den Gay-Lussacturm eine mit kalter nitroser Schwefelsäure von 55° Bé berieselte Kolonne als „Regulator" aufstellt. Hier wird irgend welches, aus der letzten Kammer entweichendes SO_2 zunutze gemacht, und die dadurch gebildeten Stickstoffoxyde werden im Gay-Lussac zurückgehalten. Wenn im Gegenteil die aus der letzten Bleikammer herauskommenden Gase einen Überschuß von salpetriger Säure enthalten, so wird diese in dem „Regulator" zurückgehalten und dadurch ein Teil der Arbeit der Gay-Lussacs vorweggenommen. — Nemes[1]) verwirft dieses System, worauf Petersen[2]) anwortet. Nach dem Berichte der englischen Alkali-Inspektoren für 1909 hatten verschiedene Fabriken mit Petersens Regulator günstige Erfolge in bezug auf die Abkühlung der Gase und die vollständige Ausnutzung des SO_2 erzielt. Später will Petersen (D. R.-P. Nr. 225197) an Gloverturmraum dadurch sparen, daß die im „Regulator" und in dem Haupt-Gay-Lussac gebildete nitrose Schwefelsäure in ein und demselben Gloverturm denitriert wird. In diesem Falle speist man den Regulator mit Kammersäure. Nach seinem D. R.-P. Nr. 226793 werde die Schwefelsäure in den Gay-Lussacs am besten ausgenutzt, wenn man das in der Säure enthaltene Ferrosulfat in Ferrisulfat umwandelt, ehe man sie zur Zurückhaltung der letzten Anteile von Stickstoffoxyden verwendet.

Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturme. Die nie absolut vollkommene Wirkung des Gay-Lussacturmes rührt daher, daß eine Lösung von N_2O_3 oder von SO_5NH in Schwefelsäure von 60° Bé schon eine gewisse Dampfspannung besitzt, wodurch von einem Luftstrome immer ein wenig N_2O_3 mitgenommen wird, wie wir S. 373 ff. gesehen haben. Auch kann immerhin die Berührung mit den Gasen innerhalb des Turmes nicht absolut vollkommen gemacht werden, um so mehr als die Zeitdauer, welche die Gase im Turme verweilen, sehr gering ist; nach Sorels Traité, S. 313, in den besten und größten Apparaten nur etwa zwei Minuten. Daher werden die Austrittsgase nie völlig frei von Säuren sein, auch nicht von nitrosen Dämpfen, und müssen regelmäßig untersucht werden, ob sie in dieser Beziehung nicht die dafür (in England sogar durch das Gesetz) gesteckten Grenzen überschreiten, wie es im nächsten Kapitel beschrieben werden wird.

Notorisch zeigen gerade in den best geführten Werken die aus dem Gay-Lussacturm direkt in die Luft austretenden Gase eine schwach orangegelbe Farbe, jedenfalls hauptsächlich herrührend von Stickoxyd, da ja im Turme nicht zurückgehalten wird und an der Luft in Stickstoffperoxyd übergeht (vgl. Fußnote zu S. 853). Die meisten Fabrikanten halten es für ein schlechtes Zeichen, wenn diese gelben Dämpfe gar nicht mehr auftreten. Das

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 387. — [2]) Ebend., S. 1811.

Benkersche Verfahren, welches die Tendenz zur Bildung von mehr NO durch Reduktion aus NO_2 mittels SO_2 hat, wird deshalb auch die Menge dieser gelben Dämpfe vergrößern. Natürlich bemerkt man diese viel besser, wenn die Gase gleich oben aus dem Gay-Lussacturme austreten, ohne durch einen Kamin zu gehen.

Crowder[1]) gibt eine lange Tabelle über Durchschnittsgehalte der Kammeraustrittsgase an sauren Bestandteilen vor und hinter dem Gay-Lussacturme. Beim Eintritt in den Turm enthalten sie danach an Säuren des Schwefels und Stickstoffs, alles berechnet als SO_3, 7 bis 9,3, beim Austritt 2,3 bis 4,6 g pro Kubikmeter. Wenn die Eintrittsgase mehr als obigen Betrag an Säuren enthalten, so zeige dies an, daß Schwefeldioxyd dabei ist, welches auf die Nitrose im Turme reduzierend einwirkt und Verlust an Salpeter verursacht. Im Prinzip ist dies ja richtig; aber es ist gar nicht daran zu denken, bestimmte, für alle Fälle giltige Grenzwerte aufzustellen, um so mehr, als die Gesamtazidität, welche Crowder ermittelt hat, gar nichts darüber aussagt, was das Verhältnis zwischen Schwefeldioxyd, nebelförmiger Schwefelsäure und Stickstoffsäuren ist, von denen doch nur das Schwefeldioxyd in dem angegebenen Sinne wirken kann.

Crowder bemerkte ferner ganz regelmäßig, daß der Sauerstoffgehalt des Gases beim Austritt aus dem Turme etwas höher als beim Eintritt ist; die Unterschiede bewegen sich zwischen 0,08 und 0,54 Proz. Er will dies auf völlig unzulässige Weise erklären, nämlich dadurch, daß infolge des Verschwindens von SO_2 im Gay-Lussacturme das Gasvolum kleiner und damit der Sauerstoffgehalt relativ größer werde; vielleicht auch durch „irgend welche Zersetzung der Stickoxyde". Er übersieht dabei, daß das Verschwinden des SO_2, also Bildung von H_2SO_4, im Gegenteil mit gleichzeitigem Verschwinden von Sauerstoff verbunden sein wird, daß ebenso auch keine Sauerstoff liefernde, sondern nur Sauerstoff verbrauchende Reaktionen von Stickstoffoxyden im Turme denkbar sind, und daß überhaupt sämtliche hier in Betracht kommende Vorgänge bei dem ungemein geringen Betrage der Säuren im Austrittsgase in seinen Gasanalysen, die sicher in den Zehntelprozenten schon ganz ungenau waren, keineswegs zum Ausdruck kommen können. Ich bezweifle nicht, daß gerade die von Crowder abgelehnte Erklärung seiner Beobachtungen die richtige ist: daß nämlich ein wenig Luft in das Abzugsrohr aus seinem Gay-Lussacturme eingesaugt wurde. Wenn man bedenkt, ein wie starkes Zughindernis ein solcher Turm ist, und daß der negative Druck (die Saugkraft) hinter demselben viel größer als derjenige vor dem Eintritt in den Turm sein muß, um den Durchtritt der Gase zu erzwingen, so begreift man, daß durch die kleinsten Undichtheiten, ja zuweilen schon durch die hydraulischen Verschlüsse der Speisevorrichtung Luft in das Austrittsrohr eingesaugt werden muß.

Die chemische Untersuchung der Austrittsgase wird im siebenten Kapitel beschrieben.

Nach dem amerikanischen Patente von Wedge (Nr. 1106999) soll man in den Austrittsgasen aus dem Gay-Lussacturme einen regelmäßigen Gehalt an 0,1 Proz. SO_2 haben, um die bestmögliche Zurückhaltung der nitrosen Gase zu erzielen.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 303.

Behandlung der aus dem Gay-Lussacturme austretenden Gase. An manchen Orten werden diese noch durch einen kleinen Koksturm mit Wasser gewaschen, was namentlich die gelben Dämpfe zurückhält und immerhin einen kleinen Gewinn an Salpeter bringen wird, um so mehr als die Regenerierung von Salpetersäure aus Stickoxyd, Luft und Wasser durch Überschuß des letzteren sehr gefördert wird. Dazu kann ein kleiner Koks- oder Plattenturm dienen.

Viel komplizierter und kaum lohnend dürfte der Vorschlag von Mitarnowski und Benker sein[1]), diese Gase durch eine Lösung von Ferrisulfat gehen zu lassen, um sowohl NO als SO_2 zurückzuhalten. Ersteres soll später durch Kochen ausgetrieben und nutzbar gemacht werden, während die SO_2 in Schwefelsäure übergeht (mit der man aber wohl unter diesen Umständen nichts anfangen kann). Oder aber man soll die Gase durch eine mit granuliertem Kupfer beschickte und mit Wasser berieselte Kolonne gehen lassen, um Kupfervitriol zu bilden, also ein längst bekanntes, aber bei so verdünnten Gasen schwerlich lohnendes Verfahren.

Sorel[2]) berichtet von einem Vorschlage Frémys, die Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturme durch einen mit Salpetersäure gespeisten Koksturm zu leiten, den er aber mit Recht als absurd und gewiß nie auch nur versuchsweise ausgeführt bezeichnet. Man habe ja Mühe genug, alle Salpetersäure im System zurückzuhalten, statt noch neue Salpetersäure am Schlusse zuzugeben! Das beste an der Sache ist noch der von Frémy dafür erfundene Name: „tour aéronitrique".

Taraud und Truchet (Franz. Pat. 425913; Engl. Pat. 16866 von 1910; Amer. Pat. 1068021) waschen diese Gase in Kolonnen oder Skrubbern zuerst mit Wasser (falls die Gegenwart von NO vermutet wird, unter Einblasen von Luft) und bringen die dabei gebildete schwache Schwefelsäure in Staubform in die Kammern zurück. Dann folgt eine Waschung mit Sodalösung; die dabei gebildeten Flüssigkeiten gehen ebenfalls in die Kammern. Nach ihrem englischen Zusatzpatente Nr. 16611 von 1912 kann bei gutem Waschen mit Wasser die alkalische Waschung fortfallen.

Dieselben (Engl. Pat. 9461 von 1911; Amer. Pat. 1068021; D. R.-P. Nr. 268815) entfernen aus den Austrittsgasen vom Gay-Lussacturm zuerst die Schwefelsäure durch Behandlung mit alkalischen Erdcarbonaten in Stücken und absorbieren dann durch Lösungen von kaustichen oder kohlensauren Alkalien die salpetrigen Gase, unter Bildung von Natriumnitrat und Nitrit. Die Behandlung erfolgt in Türmen oder Skrubbern, die entweder leer gelassen werden, wo dann die alkalischenFlüssigkeiten zerstäubt werden, oder aber mit Verteilungskörpern gefüllt sind. In den ersten Turm wird zur Oxydation des NO ein Luftstrom eingeblasen. Die erhaltenen Nitrat- und Nitritlösungen werden in den Bleikammern zerstäubt. Auch leiten sie diese Gase zunächst durch Erdalkalicarbonat, um sie von mitgerissener Schwefelsäure zu befreien.

Dieselben (Franz. Pat. 431427) waschen die Austrittsgase aus dem Gay-Lussac durch eine saure Lösung eines Eisenoxydulsalzes, zersetzen die dabei entstehenden Verbindungen von NO mit Ferrosulfat durch Erhitzen der Lösung und führen das freiwerdende NO in die Kammern zurück. Nach

[1]) Franz. Pat. 212989; Monit. Scient. 1892, S. 17. — [2]) Traité, S. 314.

ihrem D. R.-P. Nr. 277324 werden die Austrittsgase, statt durch Erdalkali, durch Waschen mit Wasser von der mitgerissenen Schwefelsäure befreit.

Es sei hier insbesondere auf die im vierten Kapitel, S. 563 ff. beschriebenen Methoden zur Unschädlichmachung von Abgasen hingewiesen.

Anderweitige Methoden zur Wiedergewinnung des Salpeters.

Nur der Vollständigkeit wegen sei es hier erwähnt, daß mehrere andere Methoden vorgeschlagen worden sind, um die aus den Kammern entweichenden Salpetergase zu verwerten; keine einzige derselben hat je viel praktischen Wert besessen und man kann ihnen kaum historischen Wert zusprechen, da sie immer nur ganz vereinzelt ausgeführt worden sind. So hat z. B. Kuhlmann dreißig Woulffsche Flaschen angewendet, wovon die ersten zehn mit Wasser, die zweiten zehn mit einer Lösung von Bariumnitrat und die dritten zehn mit in Wasser aufgeschwemmtem Witheritmehl gefüllt waren; die aus den letzten zehn erhaltene Substanz wird in den zweiten zehn verwendet, wo sich Permanentweiß niederschlägt. Andere haben Kalkmilch oder Ammoniakwasser zur Absorption der sauren Dämpfe verwendet; noch andere bloßes Wasser. Alle diese Mittel sind viel weniger vorteilhaft oder vollständig als das Gay-Lussacsche Verfahren, so daß sie mit diesem durchaus nicht konkurrieren können.

G. Wachtel[1]) wollte die Austrittsgase mittels eines Körtingschen Injektors durch eine glühende Eisen- oder Tonretorte, welche mit Eisenbohrspänen gefüllt ist, treiben. Hier sollten sich die Salpetergase zu Ammoniak reduzieren, welches dann durch Salzsäure oder Salpetersäure absorbiert werden sollte. Vermutlich hat sich niemand zu einem praktischen Versuche mit diesem merkwürdigen Vorschlage hergegeben.

Guye (Franz. Pat. 404630) will die Stickstoffoxyde, im reinen Zustande oder in Mischung mit anderen Gasen, dadurch zugute machen, daß er sie mit anderen Flüssigkeiten in der Art reagieren läßt, daß sie sich darin auflösen indem er diese Oxyde durch Behandlung mit Sauerstoff in Stickstoffperoxyd, oder durch Behandlung mit NO in salpetrige Säure umwandelt.

Kirchhofer (D. R.-P. Nr. 262464) bläst durch einen vor den Türmen angeordneten Exhaustor frische Luft düsenartig in den ersten Turm ein, wodurch ein Luftwirbel erzeugt wird, der die Säurebläschen gegen die Innenwand des Turmes und dessen Füllungen so heftig wirft, daß sie zerplatzen und sich kondensieren. Die Anlage arbeitet ohne Berieselung.

Fulda (Amer. Pat. 1084953) regeneriert die Salpetersäure in einer Reihe von Kammern, die 20 bis 30 und 50 Proz. des Gesamtraumes einnehmen, und unterwirft die Stickstoffoxyde in diesen Kammern der Berührung mit Säuren von den Vol.-Gew. 1,21 bis 1,26; 1,07 bis 1,21 und 1,00 bis 1,10.

Denitrierung der Nitrose

Die Operation, welche in dem Gay-Lussacturme oder in den gleiche Funktion ausübenden Apparaten vor sich geht, und deren Endresultat die Bildung einer mit Salpeterverbindungen mehr oder weniger reich beladenen Schwefelsäure, der „Nitrose", ist, braucht als notwendige Ergänzung eine

[1]) Dingl. polyt. Journ. **245**, 517.

andere, durch welche die an und für sich unverwertbare Nitrose wieder in den Kammerprozeß eingeführt wird, um sowohl die von ihr absorbierten Stickstoffverbindungen wieder auszunutzen, als auch die ursprünglich zur Absorption verwendete Schwefelsäure wieder im reinen Zustande zurückzuerhalten. Es läßt sich nicht leugnen, daß Gay-Lussac seine für die Schwefelsäurefabrikation so nützlich gewordene Erfindung in diesem Punkte nicht mit genügendem Erfolge vervollständigt hat, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß die langsame Ausbreitung seines Verfahrens, ja das gar nicht seltene Wiederaufgeben desselben, wo es schon eingeführt war, wesentlich darauf zurückzuführen sind, daß das Denitrieren der Nitrose zu große Schwierigkeiten, Kosten und Beschädigung von Apparaten verursachte. Die Erfindung des Gloverturmes, welcher alles dieses beseitigt, muß daher als fast ebenso wichtig als die des Gay-Lussacturmes angesehen werden, und in der Tat datirt die allgemeine Einführung des letzteren erst von der Zeit, als ihn die Fabrikanten mit dem Gloverturme kombinieren konnten.

Die verschiedenen Apparate zur Denitrierung der Nitrose sind von Fr. Bode in seiner im Jahre 1876 von dem Verein für Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen gekrönten Preisschrift: „Über den Gloverturm" eingehend und gründlich beschrieben und kritisiert worden, und es ist im folgenden Bodes Preisschrift vielfach benutzt worden. Der wesentliche Inhalt derselben ist später auch in Dingl. polyt. Journ. **223** bis **225** veröffentlicht worden.

Die Methoden zur Denitrierung der Nitrose gründen sich einesteils entweder auf Verdünnung derselben mit heißem Wasser, oder mit Dampf, oder mit beiden zugleich; anderenteils auf die Wirkung des Schwefeldioxyds, meist kombiniert mit einer gewissen Verdünnung. Daß dabei die Nitrosylschwefelsäure stets zersetzt wird, sei es durch Verdünnung oder durch Einwirkung der schwefligen Säure, ist aus den früher ausführlich mitgeteilten theoretischen Untersuchungen über dieselbe zu entnehmen. Hier handelt es sich aber um die in der Praxis dazu verwendeten Apparate und Verfahrungsweisen.

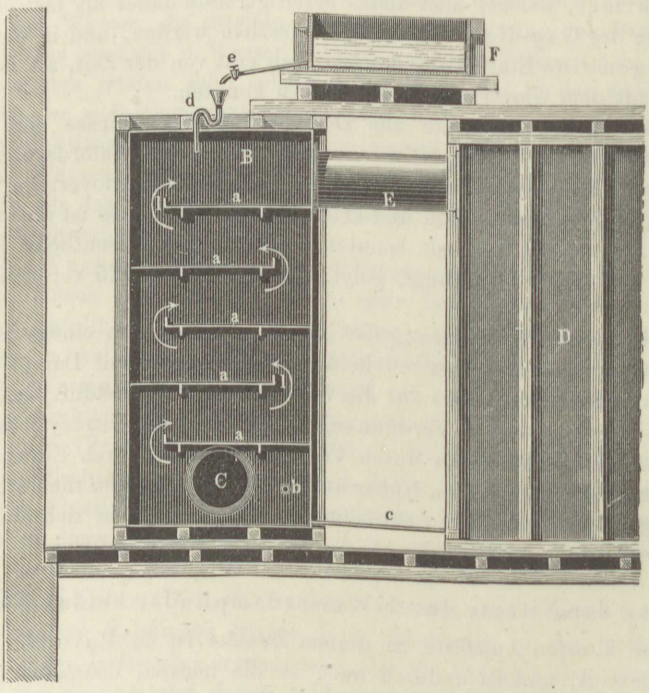
Denitrierung der Nitrose durch Wasserdampf oder heißes Wasser.

Einer der ältesten Apparate zu diesem Zwecke ist in Payens Chimie industrielle gezeigt, und ist dadurch auch in die meisten deutschen Lehrbücher übergegangen. Man kann ihn einen „Etagenapparat" nennen; er besteht aus einer kleinen Bleikammer, deren senkrechter Durchschnitt in Fig. 324 (a. f. S.) mit *B* bezeichnet ist. Die (Nitrose) wird zunächst in den über der Kammer aufgestellten Behälter *F* eingebracht, und gelangt aus demselben durch den Hahn *e*, welcher zur Regulierung des Abflusses dient, und durch das gebogene, oben trichterförmig erweiterte Rohr *d* in die Kammer, die mit horizontalen Bleitafeln *a* versehen ist, über welche die Säure herabfließt. Diese Tafeln sind an drei Seiten mit dem Blei der Kammer zusammengeschmolzen, und an der vierten Seite, wo die Säure abfließt, ist ein niedriger Rand *l* aufgebogen, um eine etwa 0,1 m hohe Schicht von Flüssigkeit zurückzuhalten. Die Gase aus dem Schwefelofen strömen unmittelbar in die kleine Kammer, wenig über dem Boden derselben, durch das Rohr *C* ein, neben welchem bei *b* der erforderliche Wasserdampf zugeführt wird. Dieser zersetzt die auf den Tafeln *a* befindliche Flüssigkeit, über deren Oberfläche er hinwegstreicht, indem er mit den Gasen aufsteigt. Oben angelangt, strömt

das Gasgemenge mit den entbundenen Salpetergasen durch das Rohr *E* in die große Bleikammer *D*, während die von der salpetrigen Säure befreite Schwefelsäure durch das Rohr *c* in das Bassin dieser Kammer abfließt.

Eine andere Form, aber ganz genau demselben Prinzipe entsprechend, ist der von Gay-Lussac selbst herrührende „Dénitrificateur". Es ist ein im Grundrisse quadratischer oder kreisförmiger Turm aus Bleiblech, etwas über dem Boden mit einem Roste versehen und darüber mit Koks gefüllt. Die Nitrose läuft oben durch eine Brause verteilt ein; unter dem Roste strömen die Gase der Schwefel- oder Pyritöfen ein und begegnen der herabtropfenden Nitrose; zugleich strömt entweder noch Wasserdampf be-

Fig. 324.



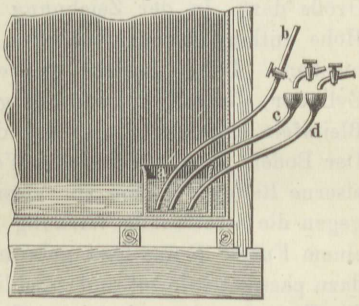
sonders ein, oder die Gase werden doch vorher durch mit Wasser gefüllte Tröge geführt, wobei sie ebenfalls reichlich Wasser aufnehmen mußten.

In diesen Apparaten wirkte also die Verdünnung durch den Wasserdampf und das Schwefeldioxyd zu gleicher Zeit denitrierend ein, und die Schwefelsäure soll unten vollständig von Stickstoffverbindungen befreit ankommen, freilich so verdünnt, daß man sie nur in die Kammer fließen lassen kann. Solche Apparate sind wohl nirgends mehr im Betrieb zu finden, und zwar aus guten Gründen. Da die Säure in ihnen doch ebenso verdünnt wird, wie bei der Denitrierung mit heißem Wasser oder Dampf allein, so haben sie vor dieser gar keinen Vorzug, und in der Tat wurden sie auch zunächst durch die letzteren beiden Verfahren verdrängt. Dagegen haben die eben beschriebenen Apparate den Nachteil, daß sie außerordentlich wenig dauerhaft sind, wegen der starken Abnutzung des Bleies. Diese ist schon bei den Vorkammern (Tambours) ungemein stark, und selbst unter den besten Umständen, bei An-

wendung des Gloverturmes und einer ganz großen ersten Kammer, auch in dieser noch so merklich, daß man sie von stärkerem Blei als die folgenden Kammern machen muß, wenn sie ebensolange als diese dauern soll. Die Schuld daran tragen eben teilweise die Hitze der Gase, teilweise die Stickstoffoxyde selbst. Um wieviel mehr das aber in einer ganz kleinen Vorkammer, wie sie der Etagenapparat oder der Gay-Lussacsche Dénitrificateur vorstellt, der Fall sein mußte, leuchtet ein. Das Schlimmste ist aber, daß der dabei immer eingeführte Wasserdampf notwendig zur Kondensation von ganz verdünnter, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure an den Wänden des Apparates führen und das Blei dabei sehr rasch angegriffen werden mußte.

Bode macht noch auf einen anderen, sehr wichtigen Umstand aufmerksam. Bei der Kleinheit der als Etagenapparat oder Dénitrificateur dienenden Kammer müssen sich Wechsel im Kammergange, in der Zusammensetzung der Röstgase, der Zufuhr des Wasserdampfes, der äußeren Lufttemperatur usf. darin ungemein stärker fühlbar machen, als in einer großen Bleikammer. Es wird daher zuzeiten eine stärkere, nitrose Schwefelsäure die Wände benetzen, während gleich darauf durch vermehrte Kondensation von Wasser dieselbe verdünnt und dann salpetersäurehaltig wird. Wie jedem Praktiker vollkommen bekannt, ist das Innere einer im Gange befindlichen Bleikammer immer mit einem weißen, schmierigen Überzuge von Bleisulfat bedeckt, welcher Säure mechanisch aufgesaugt enthält, aber zugleich das Blei vor weiterer Einwirkung schützt, bis, wenn eine Verdünnung derselben durch kondensierten Wasserdampf eintritt, sich Gase darin entwickeln, den Zusammenhang des Bleischlammes lockern und seine Abspülung bewirken, worauf das Blei einem frischen Angriffe viel mehr ausgesetzt ist. Die älteren Apparate zur Denitrierung verfielen also zu schneller Zerstörung, weil sie sich eines Zuviels in den angewendeten Mitteln, nämlich gleichzeitiger Anwendung von Schwefeldioxyd und Wasserdampf bedienten.

Fig. 325.



In England gingen die meisten Fabrikanten darauf zur Verdünnung der Nitrose in eigenen kleinen Kästen mit Wasser und Wasserdampf über, während man auf dem Kontinent mehr „Kochtrommeln“ und „Kaskaden“ anwendete. Die englische Einrichtung, wie sie früher sehr allgemein war und erst durch den Gloverturm verdrängt worden ist, zeigt Fig. 325. *a* ist ein Bleigefäß, etwa 30 cm hoch und 45 cm weit, welches innerhalb der Bleikammer, und zwar in der Nähe der Einströmungsöffnung für die Röstgase, steht. In dieses Gefäß tauchen drei Röhren *b*, *c* und *d*, welche die Kammerwand durchbrechen und darin eingelötet sind; davon führt *b* Dampf, *c* Wasser und *d* Nitrose; die beiden letzteren enden in Trichter, in welche die Flüssigkeiten einlaufen; der Dampf kommt vom Dampfkessel. Das Gefäß *a* wird erst mit Wasser gefüllt, dieses dann durch den Dampf zum Kochen gebracht und nun Dampf, Wasser und Nitrose in solchen Verhältnissen zulaufen gelassen, daß die letztere vollkommen denitriert wird, ehe sie aus dem Kasten *a* überlaufen kann. Die Nähe des von den Kiesbrennern kommenden Gas-

stromes wirkt darauf, daß die entweichenden Oxyde des Stickstoffes sich sofort in die Kammer verbreiten und mit den anderen Gasen mischen, und verhindert zugleich einen Angriff des Bleies.

Vollkommener ist die auf dem Kontinente gebräuchlichere Einrichtung der Denitrierung mit Hilfe von Kaskaden ganz ähnlicher Art, wie sie für die Einführung von flüssiger Salpetersäure oben S. 746 ff. beschrieben und abgebildet worden sind, nur mit Hinzuziehung einer Vorrichtung zur Einführung von heißem Wasser.

Die Säure soll, wenn sie unten ankommt, höchstens 51° Bé, besser aber nur 48° Bé stark sein, um sich ihrer vollkommenen Denitrierung zu versichern; genau dasselbe gilt auch für die gleich zu beschreibenden Kochtrommeln.

Die Denitrierung mit Hilfe von Dampf allein oder mit Dampf und nur sehr wenig Wasser geschieht in den sogenannten Kochtrommeln, von denen eine der gebräuchlichsten Formen die folgende ist, welche in den Freiberger Hütten angewendet wurde, nach der Beschreibung von Schwarzenberg.

Fig. 326 stellt eine Kochtrommel im Maßstabe von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe dar. In der Zeichnung erscheint ein Stück der Wand der ganzen Höhe entlang herausgeschnitten, um das Innere des Apparates sichtbar zu machen. Dieser besteht aus einem etwa 3,5 m hohen und 0,9 m weiten Zylinder, der auf einem solide gemauerten Sockel steht. Er ist aus starken Bleitafeln angefertigt und aus drei Stücken bei *a* und *b* zusammengesetzt. Der Boden *A* ist auf dieselbe Weise mit dem Zylinder vereinigt. Vier starke eiserne Reifen *c* dienen zur Vermehrung der Haltbarkeit. Um die Bleiwand gegen die zerstörende Wirkung der heißen Säuren zu schützen, ist sie mit einem Futter *B* aus hart gebrannten Tonsteinen versehen, welche besonders dazu passend geformt und geschliffen sind, damit sie dicht aneinander schließen. Die Fugen werden mit feinem Tonbrei verstrichen. Oben ist die Kochtrommel durch eine Scheibe *C* aus gebranntem Ton, welche auf dem Backsteinfutter ruht, dicht verschlossen. Im Mittelpunkte derselben ist das bleierne Speiseröhrchen *D* eingesteckt, durch welches die nitrose Schwefelsäure zugeführt wird; sein Trichter ist mit einem Säureverschluß versehen. Neben dem Speiseröhrchen ist die Tonröhrenleitung *E* dicht in die Deckscheibe eingesetzt, durch welche die entwickelte salpetrige Säure in die Bleikammer geleitet wird. Zuweilen umgibt man diese Röhrenleitung mit einem Überzuge von Blei, um die Störungen, welche durch Zerspringen oder andere Beschädigungen derselben entstehen können, zu vermeiden. Der Wasserdampf wird durch das Rohr *F* in die Kochtrommel nahe über dem Boden in solcher Höhe eingeführt, daß die Mündung des Dampfrohres über der Schwefelsäure bleibt, die sich dort ansammelt. Diese Mündung ist mit Backsteinen dergestalt umstellt und überdeckt, daß gehörige Zwischenräume für den freien Durchgang gang des Dampfes und der Säure bleiben. Darüber sind Quarzstücke aufgeschüttet, mit denen die Kochtrommel bis nahe unter die Decke gefüllt ist. Diese sind unten etwa von der Größe einer Faust und nehmen nach oben bis zu Nußgröße ab. Anstatt der Quarzstücke gebraucht man in einigen Fabriken Scherben von hart gebrannten Tonwaren.

Die oben einfließende nitrose Schwefelsäure sickert durch die Quarzstücke herab und wird auf diesem Wege von dem aufsteigenden Wasserdampfe zer-

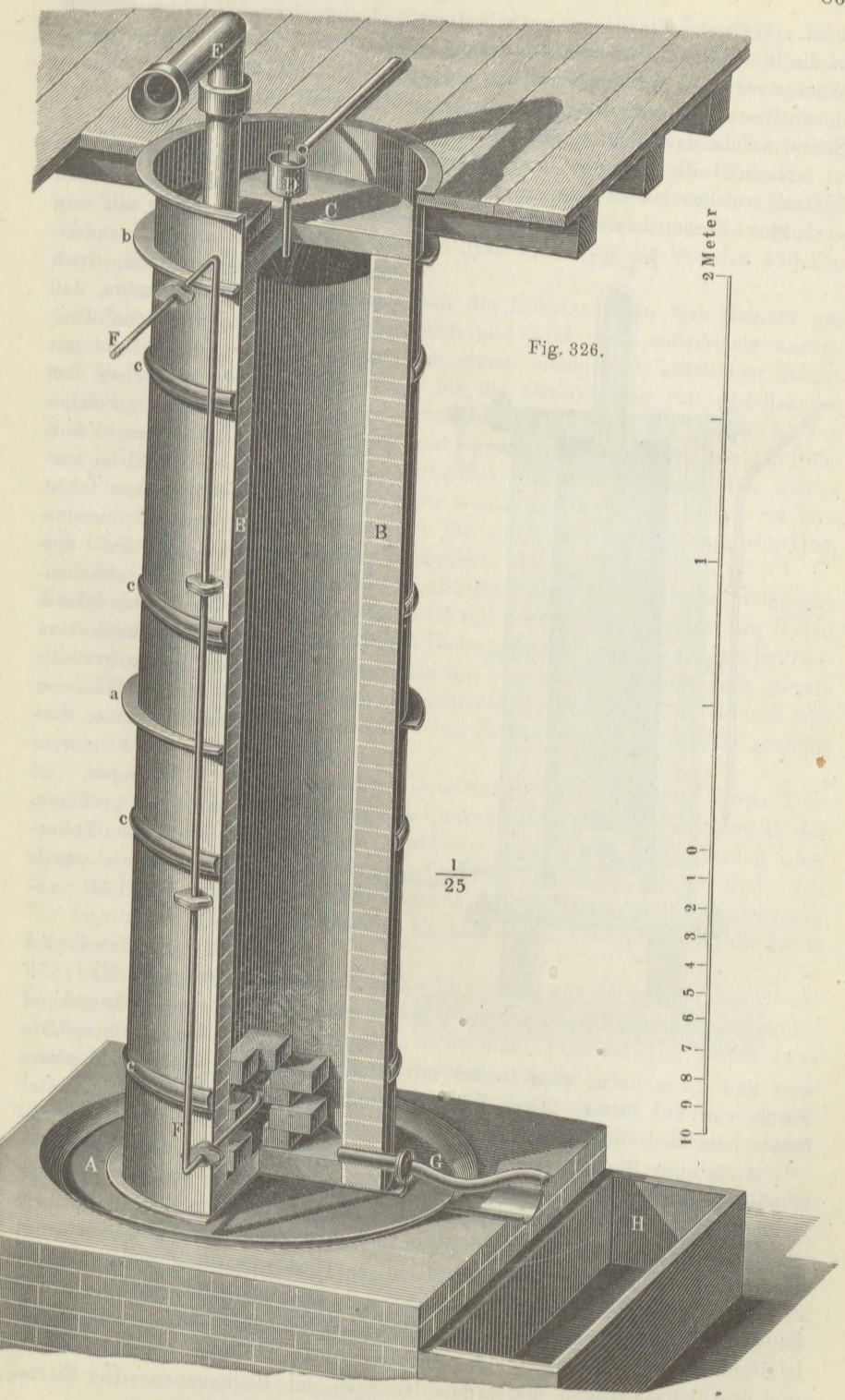
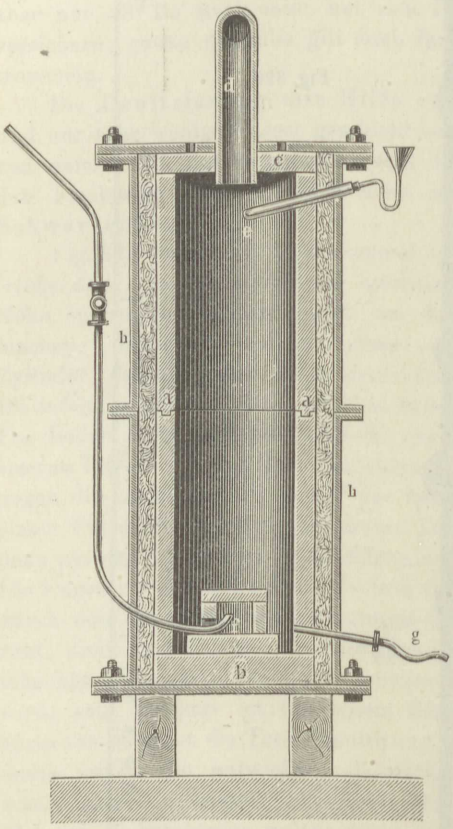


Fig. 326.

setzt. Während die daraus entwickelten Stickstoffoxyde durch das Rohr *E* in die Bleikammer abziehen, gelangt die Schwefelsäure mit dem kondensierten Wasser verdünnt auf den Boden der Kochtrommel und fließt durch das Rohr *G* in ein Reservoir *H* ab. Das Ausflußrohr ist dergestalt gebogen, daß es durch Säure, welche darin bleibt, gesperrt wird.

Nach Bode genügte in Freiberg eine solche Kochtrommel für ein System, welches bis zu 125 Ztnr. Schwefelsäure von 66° Bé in 24 Stunden erzeugte. Ferner bemerkt er, daß der Boden des Zylinders nicht mit dem Bleiteller *A* vereinigt ist, sondern lose in demselben steht; auch sagt er mit vollstem Rechte, daß die das Futter bildenden Tonsteine in Teer gekocht und mit Teermörtel, nicht mit feinem Ton vereinigt sein müssen. Solcher feiner Ton kann sogar nicht nur, wie Bode sagt, sich bald herauswaschen, sondern er kann leicht durch Bildung von Aluminiumsulfat aufschwellen und den Deckel des Zylinders abheben. Der Teermörtel wird aus feinem Tonmehl durch Zusammenkneten mit eingedicktem Teer dargestellt; das Ganze muß eine vollkommen homogene, plastische Masse darstellen, was man in kleinerem Maßstabe durch Schlagen mit einem Holzhammer, in größerem durch Mahlen unter einem Kollergange befördert. [Heute würde man Asbestkitt (S. 174) anwenden.]

Fig. 327.



In einer großen Fabrik bei Newcastle hatte man bis 1873 noch eine Kochtrommel, bestehend aus einer gußeisernen Röhre, 0,9 m weit und 2,7 m hoch, ausgefüttert mit Blei, und dieses wieder mit einem Futter von nur 50 mm dicken Ziegeln, gefüllt mit Feuersteinbrocken; später führte man dort Glovertürme ein.

Auch ohne Bleimantel erbaut man Kochtrommeln, kann aber dann unmöglich irgendwie zusammengefügtes Mauerwerk, sondern nur ganze Stücke anwenden. Bode bildet eine solche von Dr. Gilbert in Hamburg ausgeführte ab, welche in Fig. 327 veranschaulicht ist; ihr lichter Durchmesser beträgt 40 cm, ihre Höhe 4 m. Sie besteht aus zwei Gasretorten *aa*, welche an der Stoßfuge (nach Erwärmung derselben) mit Asphalt gedichtet sind. Der Boden *b* und der Deckel *c* werden von runden Schamotteplatten gebildet; in letzterem ist eine Öffnung für das Tonrohr *d* zum Abführen der Salpetergase und des überschüssigen Wasserdampfes nach der Bleikammer. Die Nitrose

tritt bei *e*, der Wasserdampf bei *f* ein und die denitrierte Schwefelsäure fließt bei *g* ab. Die Retorten sind von den 13 mm starken gußeisernen Zylindern *hh* umgeben, welche untereinander und mit gußeisernen Boden- und Deckplatten verschraubt sind; der 4 cm weite, zwischen Gußeisen und Ton bleibende Zwischenraum wird mit geschmolzenem Asphalt ausgefüllt; man muß dazu eine Sorte von möglichst hohem Schmelzpunkt nehmen. Die Trommel ist mit Quarzbrocken gefüllt; die Mündung des Dampfrohres durch lose darüber gestellte Steine geschützt. Der Apparat ist fünf Jahre ohne Anstand in Tätigkeit gewesen, und zwar für ein System, daß in 24 Stunden 120 Ztr. englische Schwefelsäure erzeugte.

In anderen Fabriken macht man die Kochtrommeln viel kleiner, was jedenfalls auch genügt. In Frankreich und jetzt auch anderwärts werden regelmäßig kleine Kochtrommeln aus einem einzigen zylindrischen Stücke von Volviclava angewendet, auch für die Denitrierung von Abfallsäuren (siehe unten S. 877). In Wurtz' Dictionaire de Chimie III, p. 157 ist von Scheurer-Kestner eine Kochtrommel aus einem Stücke Lava von 2 m Höhe und nur 0,2 m lichtem (bei 0,6 m äußerem) Durchmesser abgebildet, welche mit Flaschenscherben gefüllt ist. Das Ganze ist mit einem Bleimantel umgeben. Eine solche Trommel genügt für ein Kammersystem von 4000 cbm, das täglich über 8000 kg H_2SO_4 produziert.

Noch 1890 fand ich in einer Hamburger Fabrik Kochtrommeln folgender Konstruktion. Ein weites Eisenrohr ist mit Ziegeln ausgekleidet; am Boden setzt es sich auf etwa 20 cm in einen Bleizylinder fort, der in eine als hydraulischer Verschluß dienende dicke Schale von gegossenem Blei eintaucht, gerade beim Eintritt des Dampfrohres. Die abfließende Säure zeigt 52° Bé und enthält nur 0,05 Proz. N_2O_3 nebst 0,01 Proz. NO_3H, was recht günstig genannt werden muß.

Die einfachsten und billigsten Denitrifikatoren wären nach Bode Tontöpfe von etwa 250 Liter Inhalt, mit Quarzbrocken gefüllt; diese sind in der 2. Aufl. d. W. S. 516 und 517 abgebildet und beschrieben, werden aber nirgends mehr angewendet, jedenfalls, weil sie zu wenig haltbar sind. Ich lasse auch die an demselben Orte folgende, von Bode gegebene Vergleichung der Leistungen von Kochtrommeln, Kaskaden und Tontöpfen aus, die heute kein Interesse mehr besitzt.

In Freiberg wurden noch 1902 Kochtrommeln zur Zersetzung der Nitrose angewendet, weil dort die Gase bis auf die äußere Lufttemperatur abgekühlt werden und hierbei ein Gloverturm nicht mehr funktionieren würde (was vielleicht zum Denitrieren doch möglich wäre, s. unten).

Evers (D. R.-P. Nr. 182216) verwendet, insbesondere für die Behandlung der verbrauchten Nitriergemische in Sprengstofffabriken, Denitrierungsstürme, die von durch Siebböden in einzelne von unten nach oben größer werdende Kammern zerlegt sind, die abwechselnd mit Füllmaterial ausgesetzt oder leer gelassen sind; die letzteren sind mit einem Mischapparate ausgestattet. Das zur Denitrierung benutzte Gemisch von Luft und Wasserdampf wird in auf 400° erhitztem Zustande eingeführt. Die zu denitrierende Säure geht nacheinander von einer Kammer in die andere herab. Dieses System wurde von Rudeloff[1]) auf Grund seiner eigenen Erfahrung damit

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengwesen 1907, S. 144.

warm empfohlen, aber von Guttmann[1]) scharf kritisiert. Rudeloff antwortete hierauf[2]), indem er seine früheren Angaben aufrecht erhielt und hinzufügte, daß Everssche Denitrierapparate in einem Dutzend deutscher Sprengstofffabriken verwendet würden. Nach ihm beträgt der Verlust an Salpetersäure dabei höchstens 0,24 Proz., an Schwefelsäure 0,03 Proz. $^4/_5$ der Salpetersäure kommt mit der Stärke von 40° Bé, $^1/_5$ mit 36° Bé heraus, mit höchstens 0,3 Proz. N_2O_4 und Spuren von Schwefelsäure. Die herauskommende Schwefelsäure zeigt 60° Bé, ist wasserklar und frei von Salpetersäure. Der Verbrauch an Kohle zur Denitrierung einer Tonne Mischsäure ist 30 kg, und 18 kg Koks zum Erhitzen der Luft. Der Apparat denitriert 10 t Säure in 12 Stunden und braucht nur einen Arbeiter zur Überwachung.

Der Gloverturm.

Der Apparat, welcher jetzt weit mehr angewendet wird als sämtliche übrige Denitrierungsapparate zusammengenommen, überhaupt stets, wo nicht besondere Verhältnisse dem entgegenstehen, ist der sogenannte Gloverturm, der mit Fug und Recht in dieses Kapitel gehört, da ihn sein Erfinder in erster Linie zum Denitrieren bestimmt hatte, obwohl er ebenso sehr als Abkühlungs- und als Konzentrierungsapparat beschrieben werden könnte. Der Gloverturm ist von John Glover in Wallsend bei Newcastle-on-Tyne erfunden worden, wo ich ihn schon im Jahre 1865 in voller und erfolgreicher Arbeit sah.

Nach persönlichen Mitteilungen von Glover an mich hatte er seinen ersten Turm schon 1859 in der Fabrik zu Washington bei Durham gebaut, und zwar aus Schamotteziegeln, und gefüllt mit einem Netzwerke aus dünnen Platten derselben Materialien. Der Turm hielt sich $1^1/_2$ Jahre und es wurde durch ihn die Richtigkeit des Prinzips erwiesen. 1861 erbaute dann Glover daselbst einen Bleiturm, und als er in demselben Jahre eine eigene Fabrik zu Wallsend gründete, baute er natürlich auch dort einen solchen Turm, der 1863 bis 1864 arbeitete. Auf Grund der inzwischen gewonnenen Erfahrungen erbaute nun Glover 1864 einen dritten Turm, welcher im wesentlichen derselbe war, wie er noch heute überall zu finden ist. Bis dahin hatten nur die nächsten Nachbarn den Turm ebenfalls eingeführt, wobei zu bemerken ist, daß der Erfinder ihn nicht nur nicht patentiert hatte, sondern ihn auch seinen Fachgenossen stets mit großer Liberalität zeigte und erklärte. Trotzdem beging einer oder der andere der Fabrikanten am Tyne Mißgriffe bei seiner Konstruktion als vermeintliche Verbesserungen, welche kein günstiges Resultat hatten und wenigstens an einem Orte wieder zur zeitweisen Abschaffung des Turmes führten, obwohl man ihn später wieder einführte. Erst zwischen 1868 und 1870 wurde er von sämtlichen größeren und gut geleiteten Fabriken am Tyne eingeführt. Nach Lancashire kam der Turm später, erst um 1868, nach London 1870.

Bis zum Jahre 1871 war der Turm, da nie etwas darüber veröffentlicht worden war, außerhalb einiger englischer Fachkreise ganz unbekannt, bis ich einen Aufsatz darüber in Dingl. polyt. Journ. **201**, 341 ff. veröffentlichte, und dabei dem Apparate von vornherein den Namen Gloverturm vindizierte, unter dem er auch seitdem allgemein bekannt ist. Die bald darauf

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengwesen 1907, S. 217. — [2]) Ebend., S. 257.

gegen den Turm als Denitrierungsapparat (seine ausgezeichneten Funktionen als Konzentrations- bzw. Abkühlungsapparat sind überhaupt nie bezweifelt worden) erhobenen Einwendungen sind vollständig hinfällig geworden. Die ersten Bedenken von Bode[1]) sind nicht nur sofort darauf von mir selbst[2]) widerlegt, sondern auch von Bode selbst später zurückgenommen worden, und Bode ist gerade einer der eifrigsten Erbauer und Verteidiger des Gloverturmes geworden. Auch die von McCulloch erhobenen Bedenken[3]) sind in derselben Zeitschrift S. 152 und 162 sowohl von Glover selbst als von mir und später von Bode in seiner Preisschrift S. 5 widerlegt worden, und auch McCulloch selbst hat später, als er die Arbeit mit dem Turme praktisch kennen lernte (was vorher nicht der Fall gewesen war), seine Ansicht vollkommen geändert, wie er mir selbst mitgeteilt hat. Bedeutend ernsthaftere Einwürfe sind gegen den Turm von Kuhlmann[4]) und von Vorster[5]) gemacht worden; nämlich auf Grund der Annahme, daß bei der Berührung von heißem Schwefeldioxyd mit Nitrose in dem Turme ein erheblicher Verlust von Salpeter in Form von Stickoxydul oder von Stickstoff stattfinde. Es steht freilich fest, daß unter gewissen Umständen heißes Schwefeldioxyd die Stickstoffoxyde bis zu Stickoxydul oder selbst zu Stickstoff reduziert. Aber daß solche Bedingungen im Gloverturme existieren, hat Kuhlmann schon darum nicht nachweisen können, weil er keinen solchen zur Verfügung hatte, und Vorster hat ebenfalls in Beziehung auf Denitrierung nicht mit dem Turme selbst experimentiert, obwohl er an solchen anderweitige interessante Beobachtungen gemacht hat, sondern nur auf Grund von Laboratoriumsversuchen behauptet, es gingen im Gloverturme 40 bis 70 Proz. der Stickstoffverbindungen verloren. Seine Versuche waren freilich unter völlig verschiedenen Bedingungen von denen, die im Gloverturm herrschen, angestellt, und ich habe schon aus Vorsters eigenen Zahlen dessen Schlüsse über den Verlust von Salpeterverbindungen widerlegt[6]). Ich bin dann später hierauf zurückgekommen und habe[7]) die Versuche, Angaben und Behauptungen von Kuhlmann und Vorster im einzelnen kritisch beleuchtet und widerlegt; ich habe ferner durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen festgestellt, daß, wenn man dem Schwefeldioxyd einen ähnlichen Sauerstoffüberschuß beimengt, wie er in den Röstgasen enthalten ist, das Gasgemenge die Nitrose selbst bei einer Temperatur von 200° (im Gloverturm wird sie nie heißer als 130°) in der Weise zerlegt, daß man sämtliche Stickstoffverbindungen durch Absorption in konzentrierter Schwefelsäure wiedergewinnen kann. Reines, sauerstofffreies Schwefeldioxyd wirkt auf Nitrose noch nicht bei 110 bis 130°, dagegen allerdings bei 200°, in der Weise, daß etwas Stickoxydul entsteht; dies ist aber ein Fall, welcher in der Praxis gar nicht vorkommt, und es steht fest, daß im Gloverturme weder Stickoxydul noch Stickstoff in nachweisbaren Mengen gebildet wird. Meine Versuche und Berechnungen wurden zwar von Hurter[8]) als unrichtig angegriffen, aber von mir[9]) durchaus gerechtfertigt. Übrigens hat Hurter schon damals zugeben müssen,

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **202**, 448. — [2]) Ebend. **202**, 532. — [3]) Chem. News 1873, **27**, 135. — [4]) Vgl. Hasenclever in Hofmanns amtlichem Bericht **1**, 174. — [5]) Dingl. polyt. Journ. **213**, 506; Wagners Jahresber. für 1875, S. 341. — [6]) Dingl. polyt. Journ. **215**, 56 u. **216**, 79. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1432; ausführlicher in Dingl. polyt. Journ. 1877, **225**, 474. — [8]) Dingl. polyt. Journ. **227**, 465 u. 563. — [9]) Ebend. **228**, 70 u. 152.

daß man nach Einführung des Gloverturmes in den von ihm beobachteten Fabriken nicht mehr Salpeter als vorher verbraucht habe, und er hat später als leitender Chemiker der eine große Anzahl von Fabriken umfassenden United Alkali Company überall die Glovertürme bestehen lassen.

Wenn der Gloverturm bei der Denitrierung Stickoxyde zerstörte, so würde es doch sicher zu noch größeren Verlusten führen, daß man auch die frisch entwickelten Salpetergase durch den Turm leitet, wie dies alle englischen und viele andere Fabriken tun, oder wenn man gar die flüssige Salpetersäure hindurchlaufen läßt, wie dies jetzt die meisten kontinentalen Fabriken tun. Es würden dann nicht allein 70 Proz. aus der Nitrose, sondern auch 70 Proz. von dem frischen Salpeter bzw. Salpetersäure durch den Turm verloren gehen. Dies müßte sich doch wahrhaftig äußerlich bemerklich machen. Nun arbeiteten aber im Jahre 1871 von den zehn Fabriken am Tyneflusse, welche damals Glovertürme besaßen, nur drei in der Art, daß sie ihre Salpetermischung mit dem Gase besonderer Pyritöfen zersetzten und diese Gasmischung nicht durch den Gloverturm, sondern direkt in die Kammer gehen ließen. Die anderen sieben Fabriken ließen das Gas aller Kiesöfen zugleich mit allem frischen Salpetergase durch den Turm gehen, ohne mehr Salpeter zu verbrauchen als die drei ersten. Unter den drei Fabriken befand sich damals auch die von mir selbst geleitete und ich empfahl auch in meiner ersten Veröffentlichung noch diese Vorsicht; aber ich ging auf Grund der früheren Erfahrungen später selbst davon ab, und führte das Salpetergas zugleich mit sämtlichem Röstgase durch den Gloverturm, wobei durchaus kein Mehrverbrauch von Salpeter bemerkt wurde. Schaffner in Aussig bestätigt (Privatmitteilung), daß bei Einführung sämtlicher frischer Salpetersäure (in flüssiger Form) durch den Gloverturm durchaus kein Mehrverbrauch daran stattfindet, und diese Art der Einführung ist seitdem fast ganz allgemein geworden. Man vgl. darüber oben S. 747.

Jedenfalls steht aus den Erfahrungen der Großpraxis ganz unzweifelhaft fest, daß bei Anwendung des Gloverturmes nicht mehr, sondern weniger Salpeter gebraucht wird, als beim Denitrieren mit Kochtrommeln oder Kaskaden.

Dies bezeugt vor allem der frühere Gegner des Gloverturmes, Bode, in Dingl. polyt. Journ. **237**, 305 und in seiner Preisschrift S. 87, und es sind überhaupt gegenteilige Urteile von solchen, welche den Turm aus der Praxis kennen, nicht laut geworden. Der Gloverturm hat sich im Gegenteil nicht nur in England, sondern auch auf dem Kontinent allgemein verbreitet. Schon im Jahre 1875 wurde von dem Vereine für Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen eine Preisfrage über diesen Gegenstand gestellt, worin ausdrücklich „die Nützlichkeit des Gloverturmes für die meisten Fälle anerkannt“ und nur seine Anwendbarkeit bei zu wenig heißen Röstgasen als zweifelhaft und der Untersuchung bedürftig hingestellt wurde. Das Resultat der Preisaufgabe war eben die so vielfach hier erwähnte Schrift Bodes „über den Gloverturm“. Es gilt demnach heutzutage der Gloverturm für einen wesentlichen Teil einer gut eingerichteten Schwefelsäurefabrik, und steht darin auf gleicher Linie mit dem Gay-Lussacturme selbst. Freilich wird er den Erwartungen nicht entsprechen (und ist deshalb anfangs hier und da wieder abgeschafft worden), wenn er unrichtig oder aus unpassendem Materiale gebaut worden ist; aber das gilt doch von einem jeden in der Technik überhaupt angewen-

deten Apparate, und die Erfahrung der großen Mehrzahl von Fabrikanten hat vollkommen für den Gloverturm entschieden.

Bräuning[1]) führt gleichfalls als Erfahrung bei der größeren Anzahl von Systemen, welche zu Oker mit dem Gloverturm arbeiten, an, daß durch Einschaltung des Gloverturmes der Salpeterverbrauch infolge der vollständigen Denitrierung eher vermindert als vermehrt worden ist, also eine Reduktion der Salpetersäure zu Stickstoff oder Stickoxydul darin in erheblichem Maße nicht stattfinden kann.

Auf meinen häufigen Reisen zum Besuch vieler der besten deutschen, englischen und französischen Fabriken habe ich überall dieselbe Auskunft bekommen: daß man nämlich seit Einführung des Gloverturmes weniger Salpeter verbrauche, als früher mit dem Verdünnungsverfahren. Sehr häufig mag dies davon herrühren, daß in dem Gloverturme die Kammersäure zugleich mit denitriert wird; aber in manchen Fabriken wird die Säure der großen (bzw. ersten) Kammer überhaupt gar nicht nitros gehalten, und in anderen läßt man aus verschiedenen Rücksichten nur wenig Kammersäure durch den Gloverturm laufen. Keinesfalls hat man das mindeste Recht, zu behaupten, es würde mit dem Gloverturme an sich mehr Salpeter verloren gehen, als bei dem Verdünnungsverfahren. In der Malétraschen Fabrik zu Rouen hat man z. B. vor Einführung des Gloverturmes 2 Proz., nach derselben nur 1,3 Proz. Salpeter vom Pyrit gebraucht.

Nach alledem darf man den von Jurisch (Schwefelsäurefabrikation S. 153) festgehaltenen Glauben an die zerstörende Wirkung des Gloverturmes auf die Stickstoffoxyde als das letzte Überbleibsel eines alten Aberglaubens hinstellen.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß Cl. Winkler 1867 (a. a. O. S. 24) in sehr bestimmter Weise die Denitrierung der Nitrose durch heißes Schwefeldioxyd vorschlug, ohne jedenfalls die mindeste Kenntnis davon zu haben, daß dieses Verfahren von Glover und anderen schon seit Jahren im großen mit vollstem Erfolge betrieben worden war. Auch würde der von Winkler gemachte Vorschlag daran gelitten haben, daß er zugleich eine kleine Menge Wasserdampf zuführen wollte (vgl. S. 865 ff.). Dies war insoweit vollkommen richtig, als man zu einer vollkommenen Denitrierung die Nitrose ein wenig verdünnen muß; das geschieht aber nicht zweckmäßig mit Wasserdampf, der die ohnehin hohe Temperatur noch mehr erhöhen würde, sondern mit verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure), wodurch das schädliche Übermaß von Wärme in überaus nützlicher Weise zur Konzentration der Säure und Erzeugung von Wasserdampf aufgebraucht wird.

Funktionen des Gloverturmes. Dieser ist ein dem Gay-Lussacturme in vieler Beziehung ähnlicher, aber in mancher doch verschieden konstruierter Apparat, dessen Funktion derjenigen des Gay-Lussacturmes gerade entgegengesetzt ist. Er soll nämlich die aus dem Gay-Lussacturme unten abfließende Nitrose denitrieren, d. h. ihrer Stickstoffverbindungen berauben und sie wieder in denjenigen Zustand der Konzentration versetzen, in dem sie von neuem zur Absorption der Salpetergase dienen kann. Dies ist freilich nur eine von den Funktionen des Gloverturmes, aber seine wichtigste und am meisten charakteristische. Der Turm erfüllt diese Aufgabe, indem er

[1]) Zeitschr. f. Bergwesen usw. 1877, S. 140.

die Nitrose, in der Regel gemengt mit Kammersäure, in fein verteilter Form der Wirkung der heißen Röstgase aus den Kiesöfen aussetzt, deren Hitze konzentrierend auf die Schwefelsäure, und deren Schwefeldioxyd zersetzend auf die Nitrosylschwefelsäure einwirkt, nach der Gleichung:

$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO_2,$$

und gerade die Gleichzeitigkeit der Konzentration und der Einwirkung des Schwefeldioxyds scheint die Denitrierung ganz ungemein zu befördern. Dem Umstande, daß in dem Turme kein Niederschlag von verdünnter, salpetersäurehaltiger Säure an den Bleiwänden entstehen kann, sowie auch einer sehr zweckmäßigen Konstruktion, welche das Blei von vornherein gar nicht in direkte Berührung mit den heißen Gasen und der Nitrose kommen läßt, hat der Apparat Glovers es zu danken, daß er mit den früher (S. 865 ff.) beschriebenen Apparaten nicht auf eine Stufe gestellt werden darf, daß er vielmehr, wenn er überhaupt richtig gebaut ist, viele Jahre lang im Gange bleibt und zu keinen Störungen der Fabrikation Anlaß gibt. Ferner hat er vor jenen Apparaten zwei große Vorzüge: erstens, daß er zugleich die vollkommenste und die rationellste aller Kühlvorrichtungen für die Röstgase ist; die vollkommenste, weil die heißen Gase in direkte Berührung mit abkühlender Flüssigkeit in Form eines Tropfenregens kommen, nicht von der Flüssigkeit durch eine Metallwand getrennt und etwa nur an dem Umfange des Stromes der abkühlenden Wirkung ausgesetzt sind; die rationellste, weil zur Abkühlung nicht mit Unkosten kaltes Wasser gepumpt werden muß, sondern der erzeugte Dampf gleich in der Kammer nützlich verwendet wird. Der zweite und noch größere Vorzug des Gloverturmes ist der: daß in ihm gleichzeitig sämtliche Kammersäure auf 60 bis 62° Bé konzentriert wird, ohne alle Kosten als die, welche das Heben der Säure auf den Turm verursacht, und welche namentlich dann ungemein wenig betragen, wenn man, wie es oben S. 838 angegeben worden ist, den Abzugsdampf der Luftpumpenmaschine als Kammerdampf benutzt.

Endlich wird neuerdings der Gloverturm allgemein auch dazu benutzt, die neu zuzuführende Salpetersäure ohne einen besonderen Apparat in die Kammern einzuführen, indem man sie einfach zusammen mit der Nitrose durchlaufen läßt; ehe die Säure unten ankommt, ist sie völlig denitriert, ebenso wie die Nitrose selbst. Selbst eine Lösung von Chilisalpeter hat man in dieser Weise durch den Gloverturm eingeführt, doch hat man dies als unpraktisch wieder aufgegeben (S. 754).

Konstruktion des Gloverturmes[1]).

Das Konstruktionsprinzip des Gloverturmes ist folgendes: einen Apparat herzustellen, der vollkommen dicht gegen Flüssigkeiten und Gase, und dabei imstande ist, der Einwirkung sowohl der Hitze als auch starker Säuren im flüssigen und gasförmigen Zustande Widerstand zu leisten. Ein gasdichter Apparat wird am besten immer aus einem Metalle hergestellt werden, und dies befolgt man ja auch bei der Konstruktion der Schwefelsäurekammern.

[1]) Für die Konstruktion, Ausführung und Füllung der Glovertürme kommen außer den im folgenden gegebenen Beschreibungen, auch die an früheren Stellen gegebenen für Reaktionstürme an Stelle von Bleikammern (S. 692 ff.) und für Gay-Lussactürme (S. 821 ff.) in Betracht.

Aber Blei, das einzige hier in Frage kommende Metall, kann heißen sauren Gasen bei einer von seinem Schmelzpunkt nicht sehr weit entfernten Temperatur keinen genügenden Widerstand leisten. Irgend ein anderes säurebeständiges Material läßt sich nicht ohne Fugen herstellen, für die man keinen für den vorliegenden Fall genügend haltbaren Mörtel oder Kitt besitzt. Die Lösung der Schwierigkeit wurde aber darin gefunden, daß man einen äußeren Bleimantel in der bei Kammern, Türmen usw. hergebrachten Weise konstruiert, den man nun mit einer Auskleidung aus säurefesten Ziegel- oder Steinen ohne Mörtel versieht. Ein Mörtel, der doch schnell zerstört werden würde, ist für die Haltbarkeit des Baues nicht erforderlich, wenn dieser richtig angelegt ist, und die Auskleidung braucht gar nicht gasdicht zu sein, da die kleine Menge Gas, die ihren Weg durch die Fugen finden kann, sich dabei so weit abkühlen muß, daß sie dabei keinen Schaden tun kann. Die stets relativ schlecht leitende Auskleidung kann auch nicht so viel Hitze durchlassen, um dem Blei gefährlich zu werden.

Wir kommen daher zunächst zu der Frage, was für ein Material wir zur inneren Auskleidung des Gloverturmes anwenden sollen. Unzweifelhaft das beste Material für diesen Zweck ist die Lava von Volvic, einem Dorfe bei Clermont-Ferrand, im Departement Puy-de-Dôme in Zentralfrankreich. Diese Lava, welche man in großen, beliebig bearbeitbaren Blöcken gewinnen kann, widersteht gleichzeitig den Säuren und den Temperaturwechseln besser als irgend ein anderes bisher bekannt gewordenes Material. Im Jahre 1880 wurde der Kubikmeter davon (bei Brosson, Lafilichat Frères, oder bei A. Moitry, beide zu Volvic, Puy-de-Dôme) mit 60 Frcs. im verarbeiteten Zustande bezahlt, und das Futter eines ganzen Gloverturmes von üblicher Größe stellte sich auf etwa 4500 Frcs.

Wo Volviclava zu teuer zu stehen kommt oder aus irgend einem andern Grunde nicht verwendet werden soll oder kann, wird man säurefeste Ziegel oder Steingutware benutzen, die auch die Temperaturwechsel genügend aushalten sollen, aber nicht eigentlich „feuerfest“ (Schamotte) zu sein brauchen. Keine einzige Art dieses Ziegelfutters dauert ewig und sie geben auch stets an die Säure etwas Tonerde ab, aber sie sollen doch mindestens einige Jahre aushalten, ebenso wie das unten zu beschreibende Material zum Aussetzen der Türme.

In England verwendet man meist die „blauen Ziegel“, geliefert z. B. von der Buckley Brick and Tile Company zu Mold in Flintshire. Die besten, als „Metalline“ bezeichneten Ziegel dieser Art haben nach dem Chem. Trade Journ. **10**, 46 folgende Zusammensetzung: 63,01 SiO_2, 25,95 Al_2O_3, 6,49 Fe_2O_3, 0,75 Mn_3O_4, 0,83 CaO, 0,40 MgO, Spuren von Na_2O, 2,57 K_2O, 0,9 organische Substanz und Wasser. In Deutschland verwendet man besonders die Ziegel aus den Fabriken in Bad Nauheim, Bendorf, Aussig u. a. m.

Über die Herstellung von säurebeständigen Steinen für Glovertürme finden sich in der Tonindustrie-Zeitung 1890, S. 642 folgende Notizen. Ein kieselsäurereiches Material eignet sich dazu besser als ein tonerdereiches; auch soll es nicht porös, sondern möglichst dicht sein. Hat man keinen möglichst eisenfreien, sich klinkerartig brennenden Ton, so stellt man sich ein gut sinterndes, porzellanartiges Gemisch aus 25 bis 30 Tln. Feldspat, 25 bis 30 Tln. Tonsubstanz (Al_2O_3, 2 SiO_2, 2 H_2O) und 40 bis 50 Tln. Quarz her. Als „Tonsubstanz“ nimmt man fetten, feuerfesten, reinen Ton.

Die Masse soll bis zur Klinkerung gebrannt werden und dabei nicht zu sehr schwinden. Am besten wird der Stein noch mit einer Glasur aus 44 Gew.-Tln. Quarz, 84 Feldspat, 35 Schlämmkreide, 26 geschlämmtem Kaolin überzogen.

Eine besondere Art der Ausfütterung von Türmen (Gay-Lussac-, Glover- oder Reaktions-Zwischentürme) ist in Skoglunds Amer. Pat. 640037 beschrieben. Sie besteht aus einem Gemisch von Natrium- oder Kaliumsilikat mit Quarzpulver, das mit Schwefelsäure behandelt worden ist, wodurch das meiste Alkali herausgenommen wird und eine Masse zurückbleibt, auf die Säuren nicht einwirken und die leicht zu verarbeiten ist. Man trägt sie in einer 13 mm dicken Schicht auf und trocknet sie durch Erhitzen. Der im Chem. Trade Journ. 1909, **44**, 181 und ebend. 1912, **50**, 70 erwähnte „Obsidianit" ist dem obigen sehr ähnlich oder gar damit identisch.

Karyschoff (Engl. Pat. 2994 von 1907) macht säurefeste Ziegeln aus gepulvertem Spinell, Chromit, Ceylonit und ähnlichen Mineralien dadurch, daß er sie mittels eines Kittes unter starkem Druck zusammenpreßt.

Wir werden nun die Konstruktionsprinzipien für die einzelnen Bauteile eines Gloverturmes anführen.

Das Fundament wurde früher stets aus starken Ziegelpfeilern gemacht, oben durch ein starkes Ziegelgewölbe abgeschlossen und mit eisernen Ankern versehen. Statt des Deckgewölbes hat man neuerdings die Pfeiler auch mit Eisenbahnschienen abgedeckt; man kann sie auch selbst, statt aus Mauerwerk, aus Gußeisensäulen herstellen, was eine leichtere und zugänglichere Konstruktion ergibt.

Oben wird das Fundament mit einem etwa 3 mm starken Bleiblech abgedeckt, um beim Leckwerden des Turmbodens die Säure nicht in das Mauerwerk gelangen zu lassen, sondern seitlich abzuleiten. Man kann dieses Bleiblech auch recht gut statt nach unten, lieber nach oben schalenförmig aufbiegen und mit Auslaufrohr versehen; wenn diese Schale dann mit Wasser gefüllt erhalten wird, so trägt sie zum Schutze des inneren Bodens bei, indem sie dessen hohe Temperatur erniedrigt.

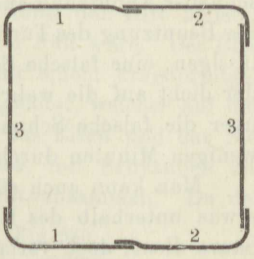
Zuweilen wird die obere Fläche des Fundamentes mit einem geschmolzenen Gemenge von Pech und Schwefel begossen, und während dieses noch warm ist, das bleierne Schutzblech darauf gelegt. Man erreicht hierdurch einen unbedingten Schutz der eisernen Pfeiler und Träger gegen herabtropfende Säure.

Das Gerüst des Turmes wird natürlich sehr verschieden ausfallen, je nachdem dieser einen runden oder viereckigen Querschnitt besitzt. Seine Konstruktion wird aus den später zu gebenden Zeichnungen erhellen. Es wird meist aus Holz gemacht, wofür sich Pitchpine (vgl. S. 632) am besten eignet. Sehr gut bewähren sich aber hier auch eiserne Gerüste. In beiden Fällen muß das Gerüst stark genug sein, um die zur Speisung des Turmes dienenden Säurebehälter und das leichte Dach über diesen zu tragen.

Der Bleimantel des Turmes besteht aus 6 mm starkem, sein Boden aus 15 mm starkem, die Laschen aus 4 mm starkem Blei. Die Seiten desselben sind ganz wie die einer Säurekammer an den Deck- und Seitenschwellen aufgehängt. Das Blei muß etwas von dem Holze abstehen, was sowohl zum Schutze des Holzes als des Bleies selbst von Wichtigkeit ist.

Fig. 328 zeigt, wie bei viereckigen Türmen die Seiten zusammengefügt werden. Um nämlich Nähte an den Ecken zu vermeiden, wo sie gerade am schwächsten sein würden, und wo man sie wegen der Eckbalken *cc* auch gar nicht gut ausbessern könnte, sind zwei der Seiten aus je zwei Bleitafeln 1, 2 gemacht, welche in der Mitte zusammengeschmolzen sind und um die Ecken herumgreifen, wo dann die Bleitafeln 3 an sie angeschmolzen sind. Sämtliche Seitentafeln gehen ohne Horizontalnaht von der Decke bis zum Boden des Turmes und hängen in diesen lose hinein. Die Nähte werden außen verschmolzen.

Fig. 328.

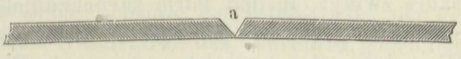


Zuweilen werden selbst viereckige Türme nicht in dieser Weise gebaut, sondern wie runde Türme (s. unten) aus einzelnen Trommeln zusammengesetzt, wobei die höhere immer auf den nach außen trichterförmig abgebogenen Kanten der unteren sitzt. Dies geschieht namentlich dann, wenn das Blei nicht mit Laschen an einem gewöhnlichen Holzrahmen befestigt ist, sondern durch Eisenringe oder dicht anliegende Holzrahmen zusammengehalten wird, welche dem Seitenschub des Futters und der Füllung Widerstand leisten sollen. Eiserne Reifen haben jedoch den Nachteil, allmählich in das Blei einzuschneiden, und dicht anliegende Holzrahmen verursachen viel schnellere Abnutzung des Bleies (S. 631).

Der Boden wird durch zwei, in der Mitte verlötete und am Rande ringsherum 30 cm aufgebogene Bleitafeln gebildet. Da man Bleitafeln von 15 mm Stärke nicht auf die gewöhnliche Weise verlöten kann, so verfährt man in dieser Weise: man stößt sie stumpf aneinander, nachdem man die Ränder schief nach oben abgeschnitten, wie es Fig. 329 zeigt, und ganz blank geschabt hat; in die so gebildete Naht *a* wird dann geschmolzenes und sehr überhitztes Blei gegossen; das letztere bringt auch die Ränder von *a* zum Schmelzen, ehe es selbst erstarrt, und man befördert dies noch durch ein glühendes Eisen, so daß alles zu einem Ganzen vereinigt wird.

Eine andere Methode zur Vereinigung dicker Bleiplatten ist folgende. Man schneidet das Blei, wie in Fig. 329, erhitzt die Ränder mit einem heißen Eisen und darauf sofort mit der Lötflamme, so daß das Blei bis auf eine gewisse Tiefe schmilzt und auf den Boden des zwischen den beiden Platten gebildeten dreieckigen Kanals läuft und dadurch hier eine Verbindung entsteht. Hierauf füllt man den ganzen Kanal an, indem man mittels der Lötflamme die Ränder desselben und gleichzeitig einen dicken Bleistreifen schmilzt, genau wie beim Löten horizontaler Bleinähte überhaupt.

Fig. 329.



Wie wir oben sahen, steht der Boden des Turmes am besten in einer anderen, mit Wasser gefüllten Schale. Selbst wenn man das Wasser nicht erneuert, sondern heiß werden läßt, so schützt es doch den inneren Boden gegen Überhitzung. Wenn man aber, wie es manchmal geschieht, fortwährend kaltes Wasser einlaufen läßt, so wird zugleich die unten ablaufende Säure schon etwas abgekühlt. Auch kann man den Boden in der Art kühlen, wie es die später gegebenen Zeichnungen zeigen, nämlich durch Einbau eines Netzwerkes von Luftkanälen unter dem Bleiboden.

Inwendig wird der Bleiboden durch eine Schicht von 75 mm starken säurefesten Platten geschützt; zuweilen legt man unter diese noch ein loses Bleiblech ein.

Endlich ist noch die Ablaufschnauze für die Säure zu bemerken, wofür das dicke Blei der den Boden bildenden Schale umgebörtelt ist, damit die Säure hier beständig ablaufen kann, und zwar in eine Bleirinne. Diese Stelle, über welche beständig heiße Säure läuft, und welche sich nicht mit einer schützenden Schicht von Bleisulfat belegen kann, ist erfahrungsgemäß schneller Abnutzung ausgesetzt, und da eine Reparatur der Schnauze während der Benutzung des Turmes so gut wie unmöglich ist, so darf man nicht vernachlässigen, eine falsche Schnauze einzulegen, bestehend aus einem Bleilappen, der dicht auf die wahre Schnauze aufgeschlagen wird; die Säure fließt jetzt über die falsche Schnauze, und wenn diese abgenutzt ist, so kann sie in wenigen Minuten durch eine neue ersetzt werden.

Man kann auch statt der Schnauze einfach ein Bleirohr von etwa 30 mm etwas unterhalb des Randes des Überstandes anlöten, das zum Abfluß der Säure dient; doch verlangt dies ungemein sorgfältige und starke Arbeit des Bleilöters, um nicht öfteren, mit einem Stillstande des Turmes verknüpften Reparaturen ausgesetzt zu sein. In Stolberg, wo überhaupt der Gloverturm gar kein „Schiff“ hat, sondern der Boden an die Seiten angelötet ist, sind zwei Abflußröhren vorhanden, damit das eine fungieren kann, wenn sich das andere verstopft u. dgl.

Die Turmdecke ist an hölzernen Querbalken oder besser Eisenschienen mittels Bleilappen aufgehängt; die Querbalken ruhen auf dem Seitengerüst. Nach der Mitte hin gibt man der Decke etwas Fall, damit die etwa aus den oberen Behältern ausleckende Säure nicht an dessen Seiten herablaufen kann, sondern durch die Säureverschlüsse in den Turm hineinläuft.

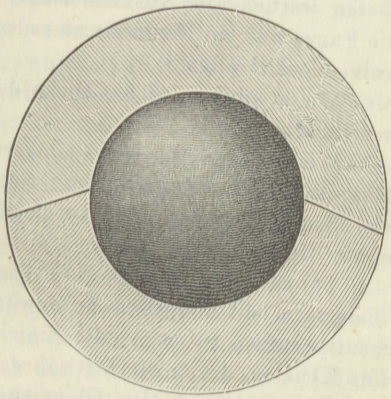
Nach Pohl[1]) verwendet man an Stelle der durch die heiße Säure und die scheuernde Wirkung kleiner Koksteilchen sehr schnell abgenutzten Bleilippen und Rinnen des Gloverturms weit besser Lippen, Rinnen und Siphonrohre aus Quarzglas („Vitreosil“ der Vereinigten Tonwarenwerke, A.-G., Charlottenburg); s. o. S. 220, 741.

Wir kommen nun zu den Zuleitungs- und Ableitungsröhren für die Gase. Über das Ableitungsrohr ist weiter nichts zu sagen, als daß in seinem Boden sich eine kleine Leiste befindet, welche die hineinspritzende Säure zwingt, in den Turm zurückzufließen; auch läßt man das Rohr gern ein wenig gegen die Kammer zu ansteigen. Dagegen ist die Befestigung des Eintrittsrohres (welches ein wenig Fall nach dem Turme zu haben soll) in der Bleiwand keine so ganz einfache Sache, und bot anfangs große Schwierigkeiten dar. Dieses Rohr ist wohl meist von Gußeisen und hat, ausgenommen im Falle sehr armer Erze, also in der großen Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken, eine Temperatur von wenigstens 300° C. Das Blei des Turmes, da, wo es das Eisenrohr berührte, war daher sehr schnellem Verderben ausgesetzt, und dazwischen gebrachte Kitte halfen nicht viel; in den meisten Fabriken sah man etwas Gas aus dieser Fuge entweichen, und sie war sehr häufigen Reparaturen ausgesetzt. Die folgende Einrichtung jedoch hat alle diese Unannehmlichkeiten beseitigt. Das Rohr

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 1850.

steht nämlich gar nicht in Berührung mit dem Turmblei, sondern mit einem besonderen Gußstück. Dieses letztere ist ein Ring mit zwei senkrecht zur Ringfläche stehenden Flanschen; die Metallstärke ist 25 mm, der lichte Zwischenraum zwischen den Flanschen des Ringes 0,10 m, seine ganze Höhe (mit den Flanschen) 0,20 m, sein äußerer Durchmesser 1,15 m, der innere (lichte) Durchmesser des Ringes 0,85 m; es bleibt also, da das Bleirohr außen 0,80 m hat (inwendig 0,74 m), noch eine Kittfuge von 25 mm ringsherum frei, welche mit irgend welchem sehr harten Kitt, z. B. dem gewöhnlichen Rostkitt, ausgefüllt werden kann, und man kann den Kitt beliebig fest einstemmen, was zwischen Eisen und Blei nicht der Fall wäre. Der Bleimantel des Turmes ist an der betreffenden Stelle mit einem kreisförmigen Loche versehen und daran ein aufrechter Bleiflansch gelötet, welcher auf den äußeren Teil des gußeisernen Ringes paßt; zwischen das Eisen und das Blei kommt hier gewöhnlicher Teerkitt, und ein eiserner, mit Schrauben zusammengepreßter Reif hält Blei, Kitt und Eisen dicht zusammen. Da der äußere Teil des Gußeisenrohres durch die in dem Hohlraume des Ringes zirkulierende Luft abgekühlt ist, so kann sich ihm nur ein kleiner Teil der Hitze mitteilen, welche der innere Teil desselben Ringes, immer noch abgeschwächt durch die schlechter leitende Kittschicht, empfängt, und es ist also gar keine Schwierigkeit vorhanden, das Blei auf dem Eisen zu dichten.

Fig. 330.



In der Fabrik zu Aussig ist die Schwierigkeit der Dichtung dadurch vermieden, daß an das eiserne Gasleitungsrohr sich unmittelbar vor dem Gloverturme ein solches aus Gasretorten-Schamottemasse mit Flanschenverbindung anschließt, welches in das Innere des Turmes hineinragt; das Turmblei ist dann einfach durch einen angelöteten Bleiring, der das Tonrohr umfaßt, mit Teertonkitt zwischen beiden, angeschlossen: durch einen eisernen Reif mit Schraubenverbindung wird das Blei mit dem zwischenliegenden Kitt auf das Tonrohr gepreßt, und eine vollkommene Dichtung hergestellt. Bei der geringeren Wärmeleitung und der großen Wandstärke des Tonrohres gegenüber dem Gußeisen hält diese Dichtung auch ohne die oben beschriebene Luftkühlung.

Eine sehr gute Vorrichtung findet sich in Griesheim. Dort ist das von den Kiesöfen kommende Eisenrohr an seinem Ende um so viel erweitert, daß es das aus dem Turme herausragende Ende eines aus Ziegeln angefertigten kreisrunden Kanales umfaßt. Das Blei des Turmes setzt sich in ein diesen Röhrenkanal umfassendes Rohr fort, welches mit dem erweiterten Ende des Gußrohres durch Flanschenverbindung mit Asbestdichtung vereinigt ist.

An manchen Orten verwendet man Röhren aus Volviclava, in der in Fig. 330 gezeigten Weise aus zwei Hälften gefertigt; diese erfordern keine besondere Vorrichtung zum Schutze des Bleies bei der Verbindung.

Duggan (Engl. Pat. 5012, 1896) bringt für das Eintrittsrohr in den Gloverturm einen besonderen Kühlmantel an.

Die innere Auskleidung (das Futter) des Turmes wird aus den S. 877 f. beschriebenen Materialien hergestellt und ist so konstruiert, daß es zu gleicher Zeit als Unterstützung für die Aussetzkörper dient. Dies geht um so leichter an, als im unteren Teile des Turmes, wo die heißen Gase eintreten, das Futter ohnehin stärker als weiter oben sein muß, z. B. 67,5 cm rings herum bis auf eine Höhe 1,2 m, wo das Futter auf 45 cm Dicke abnimmt und die so entstehenden Vorsprünge des unteren Futters zur Auflagerung von Rostschwellen für die Aussetzkörper dienen, was dann noch durch einen Zentralpfeiler unterstützt wird. Zuweilen wird statt solcher Steinschwellen eine Anzahl von Gurtbögen von einer Seite zur anderen gezogen, die man dann bis zu einer Horizontalebene aufmauert. Übrigens muß man diese Bögen nicht aus Gewölbeziegeln gewöhnlichen Formates, sondern zur Vermeidung zu zahlreicher Fugen aus größeren konischen Formsteinen bauen, deren Flächen so gut aufeinander passen, daß auch ohne Mörtel volle Stabilität des Gewölbes vorhanden ist. Wir haben schon S. 877 gesehen, daß im Inneren des Gloverturmes überhaupt kein Mörtel angewendet werden darf. Am besten werden alle Auskleideziegel oder Steine aufeinander geschliffen, um die Fugen auf ein Minimum zu reduzieren, was am leichtesten bei den großen Volvicblöcken angeht.

Weiter oben wird die Dicke des Futters auf 35 cm und dann auf 22 cm verringert.

Wenn das Futter eines Gloverturmes drei Jahre ohne Erneuerung aushält, ist man gewöhnlich schon zufrieden, aber bei guten Materialien kann es viel länger dauern. Man vergleiche auch, was über neuere Ausfütterungen oben (S. 877) gesagt ist.

Steuber u. Co. (D. R.-P. Nr. 227 282) bauen Säuretürme ohne einen Bleimantel mit doppelten Seitenwänden aus säurefesten Steinen. Das Fundament schützen sie gegen die Einwirkung von dahin gelangender Säure mittels Kanälen, durch die förtwährend frisches Wasser läuft.

Die Füllung der Glovertürme besteht in England gewöhnlich aus Feuersteinknollen, welche aus der Kreide ausgelesen und durch Waschen mit Salzsäure gereinigt werden. Dieses Material widersteht der Säure vollkommen und springt nicht in der Hitze; aber es besitzt keine große Oberfläche und ist sehr schwer. Aus dem letzteren Grunde füllte man früher meist das oberste Drittel des Turmes mit sehr hartem Koks; aber dies hat öfters zu Unfällen durch Entzündung geführt, und außerdem wirkt auch die Säure stets, besonders im Anfange, auf den Koks ein. Die meisten Fabriken haben auf den Gebrauch von Koks verzichtet; doch kommt er noch hier und da vor.

Quarzbrocken werden auch öfters angewendet; aber viel Arten derselben zerspringen mit der Zeit und verstopfen die Gaskanäle bis zu dem Grade, daß der Zug und mithin das Ausbringen stark beeinträchtigt wird. Trotzdem verwendet Herreshoff (Engl. Pat. 1861, 1886; Amer. Pat. 335 699) nichts als Quarz im Inneren des Turmes. Da man Quarzbrocken nicht gut in so regelmäßiger Form erhalten kann, daß sie in gewöhnlicher Art zur Ausfütterung des Turmes dienen könnten, so hält er das Futter etwa 30 cm von den Bleiwänden entfernt und füllt den Zwischenraum mit Quarzsand. Herreshoff behauptet, daß dieser Sand auch nach längerer Zeit nicht durch die Säure weggewaschen werde. Jedenfalls scheint sein System in Amerika viel

angewendet zu werden. Sehr viel kommt natürlich auf die Qualität des Quarzes an. Der durch diese innere Füllung hervorgebrachte Seitendruck wird durch geeignete Platten außerhalb der Bleiwände des Turmes aufgehoben. Der Boden des Turmes ist in der Art gebaut, daß er der Wirkung von heißer, starker Säure Widerstand leistet. Es wird behauptet, daß diese Türme unzerstörbar seien und die Säure bis auf 63 oder 64° Bé konzentrieren. Die von den Herreshofftürmen kommende Säure ist so frei von Eisen und Tonerde, daß man sie direkt in eine Platinblase oder Platinpfanne laufen lassen kann, und die letzte Konzentration geschieht in einer Gußeisenpfanne, von der die abgehenden Heizgase unter Dampfkessel geleitet werden. Diese Türme stehen seit 1885 im Betriebe bei der Nichols Chemical Company und der General Chemical Company[1]).

Statt Quarz kann man auch andere säurefeste Materialien verwenden, wie das unter dem Namen „Silit" hergestellte Siliciumcarbid, SiC[2]).

Falding empfiehlt zur Füllung von Glovertürmen Quarz von glasigem Aussehen, frei von Spaltungslinien oder Beimischungen von Schiefer oder anderen Verunreinigungen. Ein wenig frischer oder oxydierter Pyrit schadet nichts, wenn er nicht in zu großer Menge vorhanden ist.

Selbst Glasbrocken, oder alte Steinzeugkrüge für Selterswasser, deren Boden man abschlägt, hat man brauchbar gefunden. Eines der besten Materialien für den vorliegenden Zweck ist das von der Tonwarenfabrik in Bad Nauheim gelieferte. Es besteht aus fast reiner Kieselerde, ist bei heftiger Weißglut gebrannt, schneidet Glas und widersteht sowohl Temperaturwechseln wie lange anhaltender Wirkung von heißer Säure. Fütterungsziegel aus diesem Material kosten 30 ℳ die Tonne; zur Füllung des Inneren werden Zylinder von 12 bis 15 cm Höhe und 10 cm Durchmesser geliefert (zu 70 ℳ die Tonne), die früher ohne weiteres hineingeworfen wurden. Dies ist jedoch entschieden zu verwerfen, wie wir weiter unten sehen werden; man sollte die Zylinder ganz regelrecht aufbauen. Auch die Buckley Brick & Tile Co. zu Mold in Flintshire liefert solche „Ringe", die sich nach Auskunft von G. E. Davis sehr gut bewähren, wenn man den Zug richtig reguliert.

Saunders (Amer. Pat. 144928 von 1873) verwendet hohle Glaskugeln mit einer oder zwei Öffnungen.

Gegossenes Silicium verwenden F. T. Tone und die Carborundum Co.[3]).

An vielen Orten füllt man die Glovertürme einfach mit Ziegeln in der Art eines Siemensschen Regenerators. Diese Ziegel müssen natürlich säurefest sein. Blaue Ziegel aus Wales (S. 877) sind recht gut dafür; sogar manche gemeine Mauerziegel halten sich sehr gut[4]). Aber sie werden doch stets mehr oder minder von der Säure angegriffen und geben Eisen und Tonerde an diese ab, sind also doch viel weniger günstig als Volviclava oder Quarz.

Sowohl Ziegel wie gewöhnliche Zylinder haben den Nachteil, daß sie die Säure und den Gasstrom nicht so gut wie dichtere Arten von Aussetzmaterial verteilen.

---

[1]) Chandler, Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 269. — [2]) Vgl. Großmann, Chem. Ind. 1913, S. 305; D. R.-P. von Egly, Nr. 177252 und 257468. — [3]) Metall. and Chem. Engin. 1913, S. 103; Chem.-Ztg., Rep. 1913, S. 270. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 33.

In Stolberg (Auskunft von 1902) hat man gefunden, daß die Schamottezylinder in Glovertürmen unter massenhafter Abscheidung von Aluminiumsulfat schnell zerstört wurden, während die aus gemahlenem Tonschiefer angefertigten säurefesten Ziegel aus dem Ruhrrevier sich besser bewährten. Besonders schädlich wirkt natürlich das beim Rösten von Blende auftretende Fluorwasserstoffgas.

Knab (D. R.-P. Nr. 67085) will den ungehinderten Durchgang des Gases bewirken und Verstopfungen dadurch verhindern, daß er in der Mitte des Turmes aus ineinander setzbaren Zylindern eine Säule bildet. In jeden solchen Zylinder werden sechs kegelförmige Rohre sternförmig eingesteckt, die mit dem anderen Ende in das Turmfutter hineinreichen. Diese Sterne sind gegeneinander versetzt, so daß die Rohre treppenförmig liegen und je vier Sterne eine vollständige Ausfüllung des Querschnittes bilden, indem die Rohre des fünften Sternes wieder genau über denen des ersten liegen usw. Die Säure muß also schlangenförmig um die Rohre herumlaufen und auf die darunter liegenden Rohre aufspritzen. Die Rohre haben verschiedene Gefälle, um die Säure gut zu verteilen. [Solche Rohre werden vermutlich sehr bald springen und alles wird zusammenstürzen.]

Selbst wenn man eine anderweitige Aussetzung als Ziegel, also z. B. Feuersteine, Zylinder u. dgl., gewählt hat, ist es gebräuchlich, unmittelbar auf dem Roste, zur regelmäßigeren Verteilung des Gases, erst zwei lose gestellte Schichten von denselben Ziegeln anzubringen, welche zur Ausfütterung dienen. Daß man mit dem Einsetzen der Füllung ebenso systematisch und sorgfältig zu Werke gehen muß, wie bei der des Gay-Lussacturmes, ist ganz selbstverständlich.

Klencke (Engl. Pat. 25027, 1908) verwirft die üblichen Aussetzungen der Glovertürme aus Koks oder Steinzeug wegen der Wirkung des in den Kiesofengasen vorhandenen Fluorsiliciums auf derartige Materialien. Er verwendet eine Bleifüllung und kühlt die Gase vor Eintritt in den Glover dadurch, daß er sie durch einen leeren Turm gehen läßt, so daß das Blei nicht zum Schmelzen kommt.

Lüty[1]) gibt an, daß in Deutschland die Füllung von Glovertürmen mit Quarz vollständig verdrängt worden sei, zuerst durch säurefeste Steine oder Platten, dann seit 1880 durch Zylinder (S. 817 u. 883). Bei Quarzfüllung bleibt nur 12 bis 15 Proz. (nach Eintreten von Verschlammung nur 10 Proz.) Raum für das Gas, bei Ziegeln etwa 35 Proz., bei Zylindern bis 58 Proz. Horizontale Berührungsflächen leisten viel weniger als vertikale, wenn sie beständig mit frischer Säure berieselt werden. Daher haben auch Ziegel oder Platten nicht die gewünschte Leistung ergeben, so wenig wie die Bettenhauser „Verteilungskegel", Fig. 331 und 332. Aber auch die Zylinderfüllung hat volle Enttäuschung zur Folge gehabt. Dies ist leicht verständlich, wenn die Zylinder glasiert sind, oder wenn sie so eingesetzt sind, daß sich ein System von geraden Röhren ergibt. Lüty empfiehlt Zylinder von 160 mm Durchmesser, 120 mm Höhe und 20 mm Wandstärke mit rauher Oberfläche, und so gestellt, daß ein Zylinder immer auf der Mitte von drei anderen steht, wie es Fig. 333 und 334 zeigt[2]). Sie sollten aus wirklich säurefestem,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 645. — [2]) Niedenführ zieht dem ganz entschieden die in Fig. 353, S. 896 gezeigte Stellung vor, wobei jeder Zylinder auf den Durchschnittslinien von vier anderen steht.

gesintertem Material bestehen, nicht nur eine doch nur kurze Zeit aushaltende Glasur besitzen. Selbst das beste Material wird allerdings keine allzu schlechte Behandlung vertragen, insbesondere Ausspülen mit kaltem Wasser bei einer Innentemperatur von 200°. Man sollte vielmehr entweder zur Ausspülung warmes Wasser oder warme Säure nehmen, oder aber den Turm einige Zeit abkühlen lassen. Wenn ein Turm wegen Kammerreparaturen abgestellt werden muß, so sollte man den Eintritt von Luft sorgfältig abhalten, weil sonst die Luftfeuchtigkeit die von den Zylindern aufgesaugte Säure verdünnt und die Zylinder durch Volumvermehrung allmählich zum Zerfallen bringt, selbst wenn kein chemischer Angriff stattgefunden hat. Man sollte deshalb auch keinesfalls den Turm beim Beginn der Stillstandsperiode mit Wasser ausspülen.

Die gelochten Platten nach Lunge und Rohrmanns System (S. 697) eignen sich nicht gut zur Füllung eines ganzen Gloverturmes, obwohl sie die Forderung der Säurefestigkeit durchaus erfüllen. Im unteren Teile desselben würden sie zu schnell durch Flugstaub verstopft werden und wären dort auch dem Springen zu sehr ausgesetzt. Aber man kann sie sehr gut für die obere Hälfte des Turmes verwenden, indem man die untere mit hochkantig gestellten Ziegeln oder etwas der Art füllt. Dies vermeidet einen zuweilen den Nauheimer Zylindern gemachten Vorwurf, daß nämlich infolge von deren verhältnismäßig großen Dimensionen die Gase nicht genügend mit der Säure in Berührung kommen und die Denitrierung daher nicht ganz vollkommen ist.

Fig. 332.

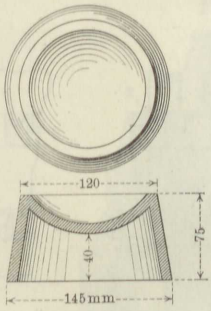
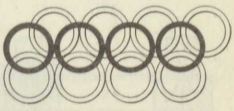


Fig. 331.

Fig. 334.



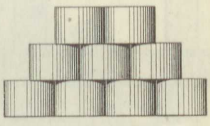


Fig. 333.

Sehr gut bewährt haben sich die eben erwähnten Platten in einem Falle, wo es darauf ankam, die Denitrierung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, um nicht durch das gleichzeitig vorhandene Ammoniak Verlust zu erleiden (vgl. weiter unten). Man setzte ein kleines Türmchen des Lunge-Rohrmannschen Systems mit nur 13 Lagen von Platten übereinander auf den Gloverturm, mit der Wirkung, daß die Gase aus diesem mit 90° Wärme in den Plattenturm eintreten und noch mit 60° austreten. Trotz dieses geringen Temperaturunterschiedes und der kleinen Dimensionen des Türmchens wurden darin 80 Proz. der Denitrierungsarbeit geleistet, und ist dadurch der Beweis erbracht, daß jenes System sich auch auf diese Arbeit vorzüglich eignet, wenn der Flugstaub nicht in Frage kommt.

Einen großen Erfolg gehabt haben die von Niedenführ nach dem Prinzip von Lunge und Rohrmanns Platten ausgebildeten Füllkörper, Fig. 335, 336, 337 und 338 (a. f. S.). Hier wird die Säure auf der Oberfläche in dünner Schicht zurückgehalten und breitet sich beim Heruntertropfen immer wieder auf neue Flächen aus, ohne Gefahr der Verstopfung der Löcher oder des Springens, wie es bei den eigentlichen „Platten“ zu befürchten wäre.

In Oker hat man 1900 die Quarzfüllung der Glovertürme zum Teil durch die eben beschriebenen Niedenführschen Körper ersetzt, zum Teil durch Schalen, und zwar, nach direkten Nachrichten aus 1902, mit bestem Erfolge für die Denitrierung und Konzentration der Säure. Die letztere kommt unten mit 150 bis 160°, die Gase oben mit 75 bis 80° heraus. Die

Fig. 335.

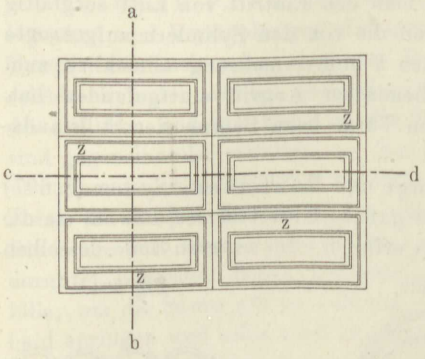
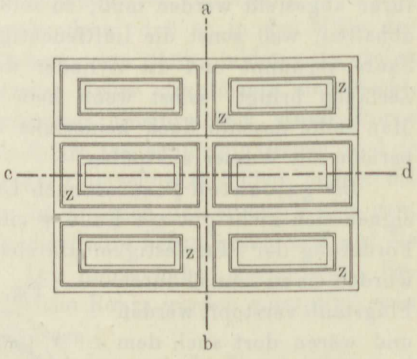


Fig. 336.



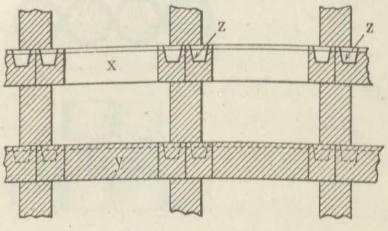


Fig. 337.

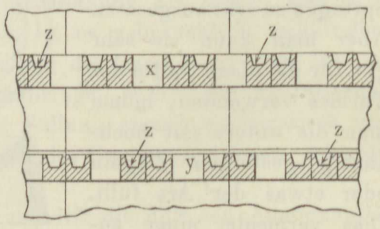


Fig. 338.

Türme empfangen jährlich 21590 t Nitrose von 60° Bé und 11395 t Kammersäure von 50° Bé. Einige der Kammersysteme haben zwei oder drei parallel geschaltete Glovertürme, 5,13 bis 6,42 m hoch und 1,75 bis 2,28 m im Quadrat; System Nr. V hat einen Turm von $3 \times 3 \times 10$ m.

Fig. 339.

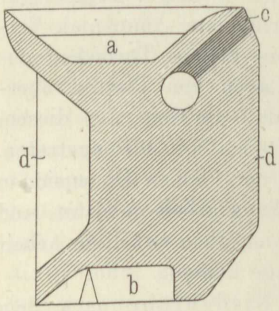


Fig. 340.

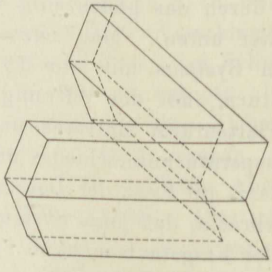
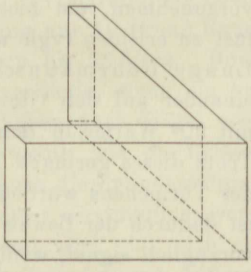


Fig. 341.



Eine neue Art von Steinzeugfüllung für Gay-Lussac- und Glovertürme (oder für Destillierkolonnen) zeigt das D. R.-P. Nr. 158715 von Sauerbrey und Wünsche, Fig. 339. Jeder der Füllkörper hat einen schalenförmigen Kopf, *a*, und einen ebensolchen Boden, *b*, die Seitenwände *dd* haben Öffnungen *c*. Dies soll einerseits die Gase, andererseits die Flüssigkeit zwingen, genau in dem vorgeschriebenen Wege zu gehen. Die Flüssigkeit läuft in dünnem

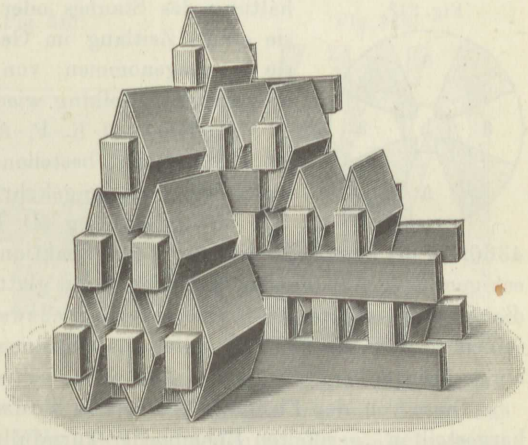
Strome über die Oberfläche und die Gase gehen ohne erheblichen Druck hindurch. Diese Füllkörper teilen den Turmraum in Horizontalschichten von kleinen Zellen, die oben und unten Öffnungen zum Durchtritt der Gase und der Flüssigkeit von einer Schicht zur anderen besitzen.

Rabe[1]) beschreibt als Füllmaterial für runde oder eckige Türme die in Fig. 340 und 341 gezeigten Körper. Sie besitzen hauptsächlich vertikale Flächen, an denen die Flüssigkeiten in sehr dünner Schicht herunterlaufen; nach seiner Berechnung sollen sie zehnmal wirksamer als Schamottziegel von gewöhnlicher Form sein und nur $^1/_{13}$ derselben wiegen.

Lüttgen (D. R.-P. Nr. 172445) verwendet zur Aussetzung von Reaktionstürmen usw. auf die hohe Kante gestellte säurefeste Tonkörper von viereckigem oder anderem Querschnitt mit Vorsprüngen in der Mitte der Endflächen und Trägern, auf denen diese Vorsprünge aufruhen. Dies wird durch Fig. 342 klar werden.

Evers (D. R.-P. Nr. 172678) beschreibt als Füllmaterial für Kondensations- und Reaktionstürme horizontal gestellte Steinzeugschüsseln mit konzentrischen oder spiraligen Nuten auf der Ober- und Unterseite; die erhabenen Teile auf jeder Schüssel entsprechen den Nuten auf der nächst oberen und nächst unteren Schicht.

Fig. 342.



Wilisch (D. R.-P. Nr. 173612) verwendet Zylinder oder Kegel mit Einschnitten auf der Ober- und Unterseite.

M. Liebig[2]) bespricht verschiedene neuerdings vorgeschlagene Formen von Steinzeugfüllung für Reaktionstürme. Er hält es nicht für richtig, die Kammern ganz und gar durch solche Türme zu ersetzen (vgl. S. 714 ff.), da eine gewisse Zeit für die Verbindung von SO_2, O und H_2O erforderlich sei; aber sie sind sehr nützlich zur Wiederdurchmischung der Gase zwischen zwei aufeinander folgenden Kammern. Guttmanns Füllung (S. 889) eignet sich, ganz abgesehen von ihrem außerordentlich hohen Preise, nicht so gut für große Türme, wie für kleine, z. B. für Salpetersäure. Für die ersteren eigne sich besser eine Füllung von auf die hohe Kante gestellten Klinkern, oder von Zylindern oder rhombischen oder ellipsoidischen Körpern u. dgl. Insbesondere scheine ihm Lüttgens rhomboedrische Packung (s. o.) sehr gut, besser als die von Scherfenberg (s. a. f. S.). Er führt sehr gute mit der ersteren erhaltene Resultate an. Feigensohn[3]) widerspricht Liebigs Empfehlung von Lüttgens Turmfüllung sehr entschieden; er hält sie für weit weniger wirksam als Lungesche Platten oder als seine eigenen rhomboedrischen Steine.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 78; 1906, S. 708; D. R.-P. Nr. 148205. — [2]) Ebend. 1906, S. 1808—1810. — [3]) Ebend. 1906, S. 2099.

Die Vereinigte Dampfziegeleien und Industrie-A.-G., Berlin (D. R.-P. Nr. 191890) verwendete Füllkörper von der in Fig. 343 gezeigten Art, nämlich Kugeln mit trichterförmigen Löchern, die durch einen Zentralkanal miteinander verbunden sind, wodurch die Gase eine Wirbelbewegung annehmen und in innige Berührung mit der Flüssigkeit kommen.

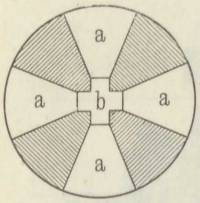
Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R.-P. Nr. 218779) verbindet sehr dünne, gewellte Ringe oder Prismen, die an sich zu schwach sein würden, um die ganze darauf ruhende Last zu ertragen, zu ihrer Verstärkung mit dicken Außenringen usw.

Peyton (Engl. Pat. 18831, 1908) verwendet Füllziegel von Kreisform mit elliptischem oder konischem Querschnitt, die eine obere und untere Konvexoberfläche haben; auf jeder dieser Oberflächen sind vier radiale Träger angebracht.

Wilhelmi (D. R.-P. Nr. 219759) beschreibt eine Art Füllkörper für Säuretürme, durch die dreieckige Reaktionsräume gebildet werden.

Steinbrecht (D. R.-P. Nr. 236880) versieht die Füllziegel auf mehr als zwei Seiten mit runden, ovalen oder eckigen Einkerbungen, die zur Zurückhaltung des Staubes oder Schlammes dienen; nachdem sie einige Zeitlang im Gebrauch gewesen sind, werden sie herausgenommen, von Staub usw. gereinigt und in umgekehrter Stellung wieder verwendet.

Fig. 343.



Derselbe (D. R.-P.-Anm. A, Nr. 12244) beschreibt ein Füllmaterial, bestehend aus Würfeln, bei denen alle sechs Seiten als umgekehrte Pyramiden gestaltet sind.

Scherfenberg (D. R.-P. Nr. 184893; Engl. Pat. 4366, 1906) beschreibt Füllziegel für Reaktionstürme von dreieckigem, viereckigem oder polygonalem Querschnitt mit glatten oder geriffelten Oberflächen, die mit Ansätzen versehen sind, um sie kreuzweise aufbauen zu können. Nach seinem D. R.-P. Nr. 239072 sollen die einzelnen Schichten der Füllziegel einander kreuzen.

Diese von der Firma „Sächsische Tonwerke-A.-G." in Berlin W 30 hergestellten „geriffelten Rhomboeder-Turmfüllungen" waren nach Mitteilung dieser Firma vom September 1912 schon in mehreren hundert Betrieben in Deutschland und im Auslande im Gebrauche und wurden jährlich mehrere tausend Kubikmeter davon abgesetzt.

Mackenzie (Engl. Pat. 17832, 1906) versieht die Glovertürme und analoge Apparate statt einer losen Füllung mit inneren massiven, durch Brücken miteinander verbundenen Mauern, wobei die Zentren jeder Reihe von Brücken über dem Zentrum der darunter befindlichen Reihe angeordnet sind.

Petersen (D. R.-P. Nr. 209681; Franz. Pat. 382262) verwendet durchlochte V-förmige Platten, wie sie Fig. 344 a. f. S. zeigt.

Derselbe diskutiert in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 972 ff. die verschiedenen Füllmaterialien für Säuretürme, ohne Neues beizubringen.

Green und die Huncoat Plastic Brick and Terra Cotta Co. (Engl. Pat. 28004, 1910) verwenden zur Füllung der Türme Blöcke, die an den Ecken Einkerbungen haben, um Trennungsstücke aufzunehmen, mittels derer sie in aufeinander folgenden Böden oder Schichten aufgebaut werden, und die auf der Unterseite eine Reihe von Rippen und Kanälen, an der Oberseite Kanäle und Schüsseln haben. Jede Schicht besteht aus einer Reihe von seitlich

nebeneinander und Ende zu Ende liegenden Blöcken, und die Schichten sind so angeordnet, daß die Hauptöffnungen der Blöcke einer Reihe über den nicht gelochten Teilen der Blöcke der nächsten Schicht liegen. Das aufsteigende Gas wird zerteilt und abgelenkt durch die Kanäle und Rippen auf der Unterseite der Blöcke, in den Vertiefungen der Oberseite befindet sich stets Flüssigkeit, die durch die von oben herabtropfende Flüssigkeit fortwährend zerteilt wird (s. o. S. 818).

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 183748) beschreibt eine Art Turmfüllung, die sich durch Fig. 345 selbst erklärt. Es ist dabei wesentlich, daß die senkrechten und horizontalen Teile einen spitzen Winkel miteinander bilden. Ihr D. R.-P. Nr. 216342 zeigt Röhren mit Hervorragungen an verschiedenen Höhen, die in entsprechende Öffnungen der daneben liegenden Röhren passen, so daß ein sehr guter Zusammenhang entsteht. Solche Röhren kann man bis 1 m hoch machen, was die Arbeit beim Füllen eines Turmes sehr beschleunigt.

Der Mayor, Aldermen and Citizens of the City of Bradford, W. Wyld und S. W. Shepherd (Engl. Pat. 19001, 1906) füllen Türme mit

Fig. 344.

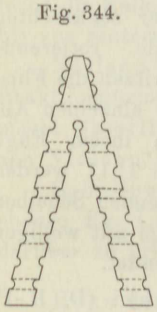


Fig. 345.

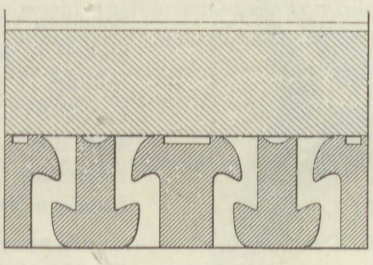
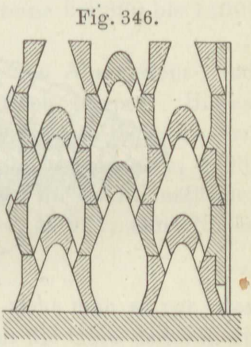


Fig. 346.



Schichten von gekreuzten Lagen von senkrechten oder geneigten Glasstreifen, deren Enden in besonders gestaltete Nuten von Ziegeln passen, die in das Turmfutter eingebaut sind. Die Höhe der Glasstreifen ist ein wenig geringer als die der Ziegel, um zwischen je zwei Schichten einen freien Raum zu lassen.

Guttmann (Engl. Pat. 4407, 1907) verwendet rinnenförmige Stücke mit Durchlässen für das Gas und Tropflöchern und mit Hervorragungen, die es gestatten, ein honigwabenähnliches Gebilde herzustellen, wie es in Fig. 346 gezeigt ist. Heinz[1]) empfiehlt diese von der Deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld i. B. hergestellten „Zellenkörper" als zweckmäßigste und wirksamste Füllung für Absorptions- und Reaktionstürme aller Art. Guttmann setzt die Vorzüge seiner Turmfüllung im Chem. Trade Journ. **64**, 671 auseinander.

Pavlitzek (D. R.-P. Nr. 229999) verwendet Würfel mit inneren, wellenförmig gebogenen, in den Diagonalebenen liegenden Zwischenräumen. Durch Aussparungen in den Wänden sind die einzelnen Kammern verbunden, und die Kammergruppen kommunizieren durch Zugrohre miteinander.

Wheatley, Sheldon und Tomlinson (Engl. Pat. 17472 von 1911) verwenden Platten mit Hervorragungen an beiden Enden, auf denen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, Aufsatzteil S. 419.

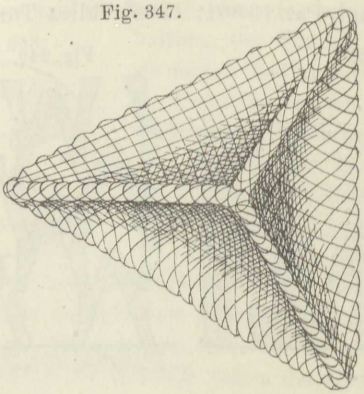
die nächste Plattenreihe liegt, so daß bestimmte Zwischenräume entstehen [1]).

Moscicki (Engl. Pat. 17355, 1911) verwendet eine horizontale, mit passender Füllung versehene Kammer, durch welche die Gase in horizontaler Richtung streichen, und die durch gelochte Scheidewände in mehrere Abteilungen zerlegt ist. Die oben einlaufende und unten ablaufende Absorptionsflüssigkeit wird mehrmals zurückgepumpt. Vgl. andere von ihm konstruierte Apparate ähnlicher Art oben S. 714.

Volberg (D. R.-P. Nr. 247950) verwendet als Füllkörper Holzkohle, die durch Verkohlung von Holzstücken bestimmter Form oder aus unter Verwendung eines Bindemittels in Formen gepreßten Holzabfällen hergestellt ist. Andere Füllkörper beschreibt derselbe in D. R.-P. Nr. 265724, nämlich mit Koks oder Holzkohle gefüllte Schamottzylinder (s. S. 818).

Kirkham Hulett and Chandler Lim., Hersey and Blake (Engl. Pat. 18129, 1908) verwenden einen durch horizontale Scheidewände in eine Anzahl von übereinander stehenden Kammern eingeteilten Turm; an einer senkrechten Achse sitzende rotierende Scheiben verspritzen die Flüssigkeit in jeder einzelnen Abteilung. Nach ihrem Engl. Pat. 23813 von 1911 werden statt der rotierenden Scheiben rotierende Tröge mit welligen Rändern verwendet.

Fig. 347.



Kubierschki (D. R.-P. Nr. 259362) verwendet zur Kolonnenfüllung spiralförmig gewundene Drähte, die zu Platten zusammengeflochten werden. In 1 cbm Kolonnenraum lassen sich so mehr als 100 qm Oberfläche unterbringen.

Berl und Innes (D. R.-P. Nr. 263200) verwenden als Füllkörper für Reaktionstürme aus Drahtnetz hergestellte Tetraeder, deren Seitenflächen gegen den Mittelpunkt hin eingebuchtet sein können. Durch diese geringe Deformierung ist die Berührung zweier Tetraeder nur in zwei Punkten möglich; auch wird an jeder durchgebogenen Kante des Tetraeders Flüssigkeit zurückgehalten, was für die Absorptionswirkung vorteilhaft ist. Fig. 347 zeigt diese Tetraeder. Ein Teil des nach oben strömenden Gases muß durch das Siebnetz des Tetraeders hindurchstreichen und kommt in innige Berührung mit der am Netze adhäsierenden Flüssigkeit. Ein anderer Teil wird an den Seitenflächen des Tetraeders emporsteigen und dort zur Wirkung gelangen. Man kann diese Körper regellos in den Turm einschütten; sie haben ein sehr geringes Eigengewicht und beanspruchen bei großer Berührungsoberfläche nur 1 bis 3 Proz. des freien Turmraumes. Für Gay-Lussac- und Glovertürme wird man diese Tetraeder aus verbleitem Eisendraht (am besten nach dem Verfahren von Schoop mit zerstäubtem Blei überzogen), für Kon-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 334.

densation von nitrosen Gasen zu Salpetersäure (S. 208) aus Aluminiumdraht herstellen.

Moritz (Franz. Pat. 462877) versieht Absorptions- oder Reaktionstürme mit vertikalen oder horizontalen Scheidewänden, so daß die Flüssigkeit frei herunterlaufen kann, aber die Gase einen beliebigen Umweg machen müssen. Die Scheidewände werden ganz und gar durch das Füllmaterial an ihrer Stelle gehalten.

Höfling (D. R.-P. Nr. 272608) versieht die Reaktionstürme innen mit wendeltreppenartiger Aussetzung, wodurch die Gase gezwungen werden, einen langen Reibungs- und Mischungsweg zu durchströmen und außerdem rotierend die flüssigen Bestandteile abzusondern. Läßt man von oben die Säure und von unten Heizgase eintreten, so kann der Turm auch als Säurekonzentrator dienen.

Schloßberg (D. R.-P. Nr. 258683 und Anm. Sch. Nr. 43938) verarbeitet Quarzit, kolloidale Kieselsäure und Kalk unter Zusatz von etwas Flußmittel, wie gemahlenes Glas oder Ziegelstein zu einer formbaren Masse, stellt daraus Steine her, behandelt diese mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder Salzsäure, entfernt die Kalksalze durch Auslaugen und brennt die Steine bei 800 bis 1200° bis zur Sinterung.

Nielsen[1]) bespricht ausführlich die zur Füllung von Absorptions- und Reaktionstürmen verwendeten Materialien und geformten Körper. Hierzu macht Camillo Guttmann kritische Bemerkungen[2]). Weitere Bemerkungen von Nielsen in derselben Zeitschrift **55**, 97 (1914) und Guttmann, S. 98.

Schobner[3]) bespricht die verschiedenen Füllkörper für Reaktionstürme; ebenso Fr. Ludwig in „Chemische Apparatur" 1914, S. 271, ohne Neues darüber zu bringen.

Höhe des Gloverturmes. In manchen Fällen zieht man es vor, den Turm nicht ganz bis oben hin zu füllen, wenn nämlich die Gase dadurch zu sehr abgekühlt werden; es könnte sich dann sogar ein Teil des unten entbundenen Wasserdampfes oben wieder kondensieren und somit der Konzentration geschadet werden. Die Temperatur der abziehenden Gase darf keinesfalls unter 50° sein, und man kann ganz gut auf 60 bis 75° gehen. Wenn man aber eine zu große Abkühlung durch Leerlassen des oberen Teiles des Turmes vermeiden muß, so kann man überhaupt diesen oberen Teil ganz fortlassen und den Turm um so viel niedriger machen. In der Tat ziehen manche Fabrikanten niedrigere Türme, von 5,5 bis 6 m Höhe, den höheren vor. Dies wird natürlich davon abhängen müssen, wie heiß die Gase in den Turm gelangen, also was für Erze man brennt, ob man Staubkammern anlegen muß, wie weit der Weg von den Pyritöfen zum Turme ist usw. Nach allen von mir darüber gesammelten Notizen scheint die richtige Höhe eines Gloverturmes unter gewöhnlichen Umständen 7 bis 8 m zu sein. In einer Fabrik, wo zwei Glovertürme vorhanden sind, einer von 7, 2 und ein anderer von 10,8 m Höhe, fand man, daß der höhere nicht mehr Arbeit als der niedrigere tat, so daß die Kosten der Extrahöhe weggeworfen waren.

Die Verteilung der Säuren auf dem Gloverturm geschieht genau wie es S. 826 ff. für den Gay-Lussacturm angegeben ist, entweder durch Reaktions-

[1]) Chem. Trade Journ. **54**, 595 ff. und 621 ff. (1914). — [2]) Ebend., S. 671. — [3]) Tonind.-Ztg. 1913, S. 1429.

räder oder durch unbewegliche Überläufe. Reaktionsräder von abweichenden Konstruktionen sind in der 1. Aufl. d. W., I, S. 410 und in der 2. Aufl., I, S. 534 abgebildet und beschrieben.

Bei sehr großen Türmen verwendet man am besten mehrere über die Turmdecke hinüberlaufende Rinnen mit Überläufen auf beiden Seiten, von denen jeder mittels eines Rohres mit einem Säureverschluß auf der Turmdecke kommuniziert. Dieser Apparat ist weiter unten bei der Niedenführschen Konstruktion des Gloverturmes zu sehen; sein Prinzip ist genau dasselbe wie das der auf S. 895 f. gezeigten Konstruktion.

Die Regulierung der Säurespeisung geschieht für den Gloverturm entweder ganz von der Hand oder mittels der S. 831 ff. gezeigten Apparate. Vorrichtungen für unbedingt gleichmäßigen Zufluß wären hier nicht am Orte, da die Verhältnisse zwischen Nitrose und Kammersäure variieren und je nach dem Konzentrations- und Denitrierungszustande der unten ablaufenden Säure abgeändert werden müssen.

Kubikinhalt. Der von mir selbst erbaute und in der 1. und 2. Aufl. d. W. abgebildete und beschriebene Gloverturm hatte einen Kubikinhalt von 2,7 × 2,7 × 9 m, also = 65,61 cbm, innerhalb des Bleies gemessen, also ganz ohne Berücksichtigung der Auskleidung des Raumes unter dem Gewölbe usw., bei einem täglichen Verbrauche von 9100 kg Pyrit von 48 Proz. Schwefel = 4368 kg Schwefel. Dies macht für je 1000 kg täglich verbranntem Schwefel fast genau 15 cbm Inhalt des Turmes, und diese Zahl darf man als im allgemeinen zutreffend ansehen; eher mutet man jetzt, bei wirksamerer Auskleidung, den Türmen eine etwas größere Leistung zu (vgl. unten). In den Fabriken der Gesellschaft von St. Gobain beträgt der wirkliche Arbeitsraum, d. h. der von der Füllung eingenommene Raum der Glovertürme 2 bis 4,5 cbm pro Tonne Pyrit, also etwa 4 bis 9 cbm pro Tonne Schwefel; da der Arbeitsraum ungefähr die Hälfte des Gesamtraumes innerhalb des Bleies beträgt, so kommt der höhere Betrag der St. Gobain-Fabriken dem oben als maßgebend angeführten sehr nahe.

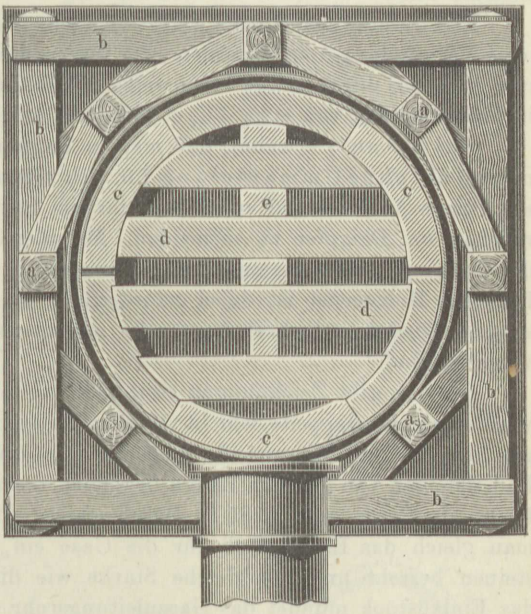
Beschreibung des Gloverturmes im ganzen.

In den früheren Auflagen dieses Werkes (2. Aufl., I, S. 524 ff.) hatte ich die vollständigen Konstruktionszeichnungen und Beschreibung eines Gloverturmes gegeben, wie sie um das Jahr 1870 und die darauf folgenden in England gebaut worden und womit ich selbst eine Reihe von Jahren gearbeitet habe. Viele Türme sind in allen Ländern nach diesen Zeichnungen errichtet und betrieben worden, aber ich gebe sie jetzt nicht mehr wieder, da sie doch als veraltet anzusehen sind, um lieber anstatt derselben die mir freundlichst von Herrn Niedenführ zur Verfügung gestellten Zeichnungen eines dem heutigen Stande der Technik entsprechenden Turmes zu liefern. Vorher werde ich jedoch einige anderweitig in der neueren Literatur zu findende Beschreibungen erwähnen.

Statt des anfangs allenthalben angewendeten viereckigen Querschnittes der Glovertürme sind späterhin an vielen Orten runde Türme in Gebrauch gekommen. Wenn sie mit Ziegeln ausgefüttert werden, so werden diese als Vieleck angeordnet, wenn man nicht passende Formziegel für einen Rundbau anwenden will. In Frankreich sind sie gewöhnlich mit großen, der Rundung

entsprechend geschnittenen Blöcken von Volviclava gefüttert, welche natürlich ohne Mörtel aufeinander gestellt werden und schon für sich einen soliden Turm bilden, der von dem Bleimantel ganz unabhängig ist. Fig. 348 (aus Frémys Encyclopédie chimique [1] V, 188) gibt einen Horizontalschnitt eines dieser runden Türme, der für ein Kammersystem von etwa 4600 cbm dient. Er ist 2,5 m weit und 7 m hoch und ruht auf einem in Zementmörtel gelegten Mauerklotze, welcher oben durch ein Bleiblech von 3 mm Dicke gegen die Säure geschützt ist. Auf diesem sind acht hölzerne Ständer, *aa*, errichtet, die unten und oben in achteckige wagerechte Rahmen eingezapft sind. Die Ständer haben 0,25 bis 0,30 m Seite und werden durch zwei Reihen von Querrahmen, *bb*, zusammengehalten, welche mit Schraubenbolzen verankert sind. Die Bleilaschen sind an die senkrechten Ständer angenagelt. Der Bleimantel besteht aus vier Trommeln, die an Ort und Stelle zusammengelötet werden; die beiden untersten derselben haben eine Bleistärke von 11 mm, die dritte 8 mm, die vierte 6 mm. Die oberste Trommel ist an der Oberkante nach innen umgebörtelt, um mit der Decke verlötet zu werden, welche mittels Bleilaschen an fünf auf dem oberen Holzrahmen liegenden Eisenbahnschienen aufgehängt ist. Bis alle Bleitrommeln an ihrem Platze sind, werden nur fünf von den acht Ständern aufgestellt, um Raum zur Arbeit zu gewinnen; die drei übrigen werden zuletzt eingesetzt. Jede Trommel ist an der Oberkante etwas nach außen aufgetrieben, um einen Sitz für die nächst höhere Trommel zu gewähren; die Fuge wird dann mit geschmolzenem Blei ausgefüllt. Während die Trommeln gehoben und auf ihren Platz gestellt werden, läßt man sie auf dem Holzzylinder, auf dem sie gemacht worden sind. Nur die drei ersten Trommeln erhalten die oben beschriebene Lavafütterung; die vierte braucht keine solche, da die Hitze der Gase hier nicht mehr stark genug ist, um dem Blei zu schaden. Im ganzen sind 18 Lavablöcke, *cc*, vorhanden, nämlich drei den Bleitrommeln entsprechende Schichten von je sechs Stück mit abwechselnd verlaufenden (gebrochenen) Fugen; sie sind alle 25 bis 30 cm dick. (In Salindres sind die Lavablöcke nicht von gleichmäßiger Dicke, sondern 45 cm am Boden, 30 cm mitten, 20 cm oben.) Die Fugen werden so eng als möglich gemacht. Der Rost besteht aus vier oder fünf Lavaschwellen, *dd*, wie aus der Zeichnung ersichtlich; sie werden zuweilen in der Mitte durch eine dünne Mauer, *e*, unterstützt.

Fig. 348.



Die kreisrunden Glovertürme haben vor den viereckigen den Vorteil, daß sie für einen gegebenen Kubikinhalt weniger Blei erfordern und daß das Blei weniger leidet, als wenn es in scharfen Ecken gebogen werden muß. Aber auf der anderen Seite muß man die größeren Kosten der kreisförmigen Ausfütterung berücksichtigen.

Benker (Mitteilung aus dem Jahre 1902) baut Glovertürme aus Volviclava mit Bleimantel, die schon 20 Jahre stehen und voraussichtlich ebensolange weiter funktionieren werden. Er hat auch Türme ohne Bleimantel konstruiert, die einfacher und billiger sind, über deren Dauer aber noch nichts zu sagen ist. Er stellt die Türme so hoch, daß das Eintrittsrohr höher als die Staubkammer der Kiesöfen liegt und leicht alle Monate gereinigt werden kann. Auch die Roste sind aus Volvicsteinen, häufig auch die Füllung, die dann Brocken bis zu Kindskopfgröße bildet. Eine Verstopfung kommt selbst bei Berieselung mit 60 bis 70 cbm starker Säure in 24 Stunden niemals vor.

Kreisrunde Glovertürme, selbst von sehr großen Abmessungen, kann man ohne Verwendung von hölzernen oder eisernen Rahmengerüsten bauen, indem man das Blei durch einige kreisrunde, mit Blei überzogene Eisenreifen stützt, in Entfernungen von etwa $1^1/_2$ m Höhendistanz voneinander.

Guttmann[1]) erwähnt, daß man in England jetzt Türme von Volviclava mache, die ohne Ummantelung für sich allein stehen, aber bisweilen werde ein dünner Außenmantel von 3 mm starkem Blei darum gelegt, um jedes Entweichen von Dämpfen zu vermeiden. Mit Blei überzogene Eisenreifen halten die Lavasegmente zusammen und zuweilen tut man es sogar ohne solche. Keinerlei Holzgerüst ist dabei erforderlich, da man sogar Säurebehälter auf solchen Türmen entbehren kann, die mit automatischen Speisevorrichtungen versehen sind.

Lüty[2]) gibt Zeichnungen eines 3 m weiten Gloverturmes. Der Boden wird durch eine doppelte Schicht von säurefesten Plättchen, 200 × 200 × 70 mm, geschützt. Die Seitenwände sind bis zur unteren Kante des Rostes mit Radialsteinen von 360 mm Länge bekleidet, die am Blei anliegen. Im Inneren bleibt ein Raum von 2,280 m Durchmesser. In die Wandverkleidung baut man gleich das Einlaßstück für die Gase ein, das aus vier großen Formsteinen besteht und die gleiche Stärke wie die Wandverkleidung hat. In das Einlaßstück mündet das Gaszuleitungsrohr aus säurefestem Material, das an der dem Turm abgewendeten Seite mittels Mutterschrauben mit der eisernen Gaszuleitung verbunden wird. Auf dem Boden stehen Säulen, 200 × 200 mm, 1,400 m hoch, die zusammen mit der Wandverkleidung den aus 120 mm dicken, 500 mm hohen Platten bestehenden Rost tragen. Um eine Verschiebung der Platten zu verhüten, sind in die Zwischenräume auf den Unterlagen Steinwürfel eingelegt. Die Rostspalten sind 160 mm weit. Auf diese Rostplatten kommen zuerst zwei Schichten Steine 340 × 50 × 200 m, im Verbande stehend, dann zwei Schichten Normalsteine 250 × 125 × 60 m hochkantig im Verbande. Dieser zweite Rost wird mit Radialsteinen von 250 mm Länge hintermauert, was in gleicher Höhe noch etwa 3,5 m höher, also bis zu einer Gesamthöhe von etwa 6,25 m fortgeführt ist; von da ab bis

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 667. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 649.

Fig. 349.

Schnitt A—B

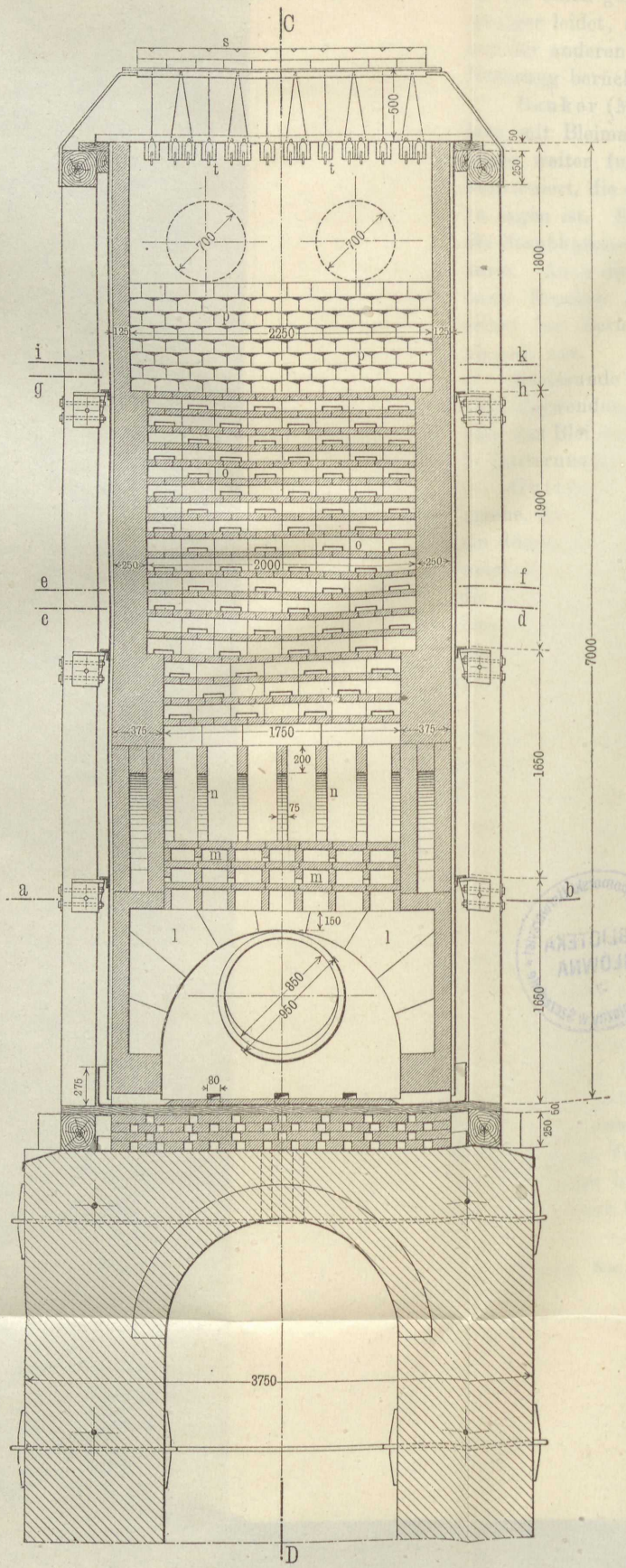
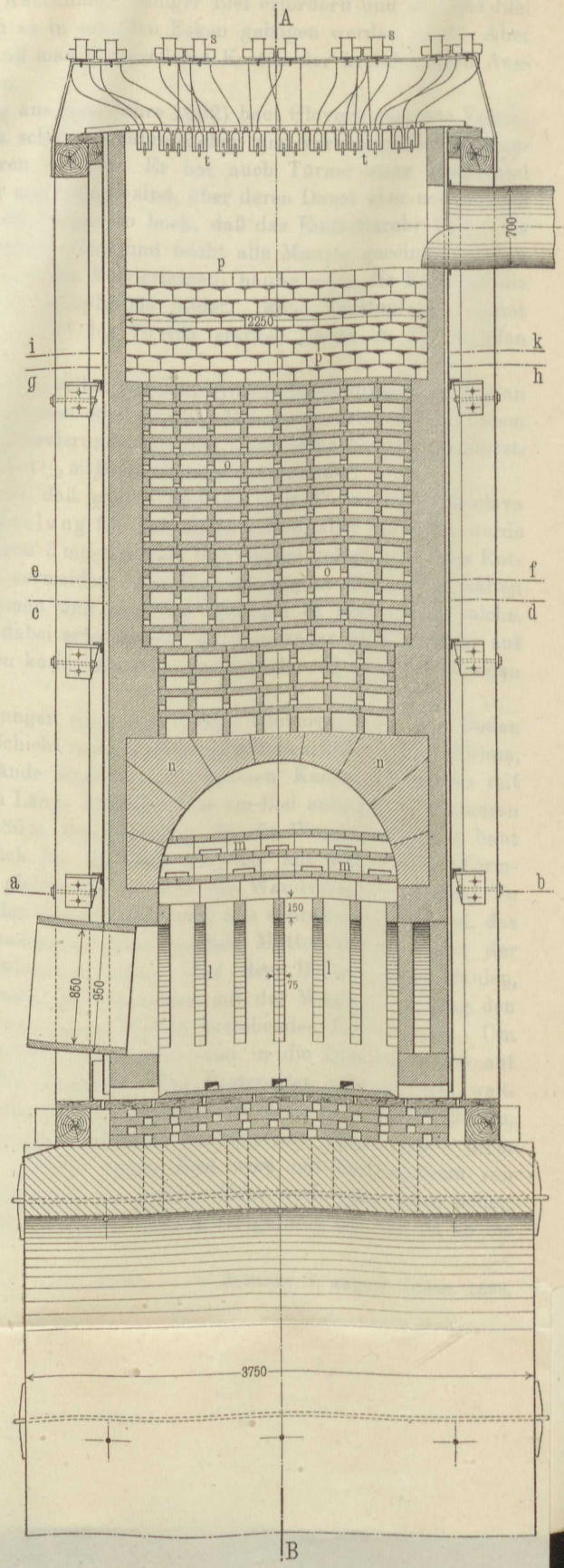


Fig. 350.

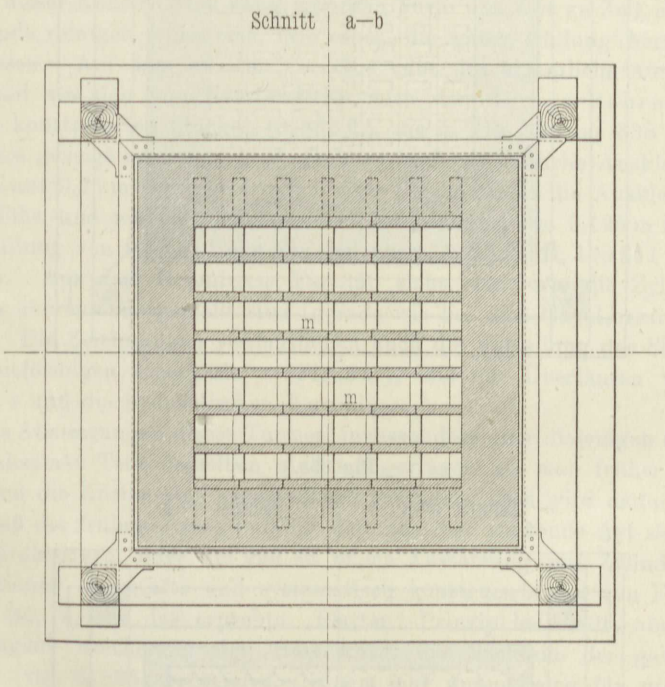
Schnitt C—D



zur Turmdecke hat die Wandbekleidung nur eine Stärke von 140 mm. Der ganze Zwischenraum über dem Roste wird nun mit Zylindern in der in Fig. 333 und 334, S. 885, gezeigten Weise regelrecht ausgesetzt, bis zur Höhe des Gasableitungsrohres.

Weiterhin [1]) gibt Lüty noch weitere Einzelheiten über Glovertürme. Er empfiehlt, zwei solcher parallel zu schalten, die sich in das Gas von den Kiesöfen teilen. Dies empfiehlt auch Niedenführ [2]), ebenso wie eine besondere Art von Füllkörpern. Später hat man wegen der Schwierigkeit der genauen Gasteilung doch die Zweiteilung wieder aufgegeben.

Fig. 351.



Mafsstab 1:50

Ein von Niedenführ und Rohrmann genommenes Patent (D. R.-P. Nr. 95722) enthält als Wichtigstes die Anbringung eines Zwischengewölbes in der Art, daß man den unteren Teil der Füllung von Flugstaub reinigen kann. Diese Einrichtung findet sich auch in den Fig. 349 bis 353 wiedergegebenen Zeichnungen eines modernen Gloverturmes, die ich der Güte des Herrn Niedenführ verdanke [3]), und die im folgenden beschrieben sind. Auf dem Fundament befindet sich zunächst ein starker horizontaler Holzrahmen, in dessen Ecken die vier Holzpfosten des Gerüstes eingezapft sind. Der Rahmen ist von einem Bohlenbelag überdeckt, unter dem ein mit Blei gefüttertes Netzwerk von gemauerten Kanälen zur Kühlung angebracht ist. Auf dem Bohlenbelag finden wir das Bleischiff des Turmes, 0,28 m hoch, inwendig mit Ton-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 490. — [2]) Chem.-Ztg. 1897, S. 664. — [3]) Eine verkleinerte Wiedergabe dieser Zeichnung ist in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 214 ff. enthalten.

Fig. 352.

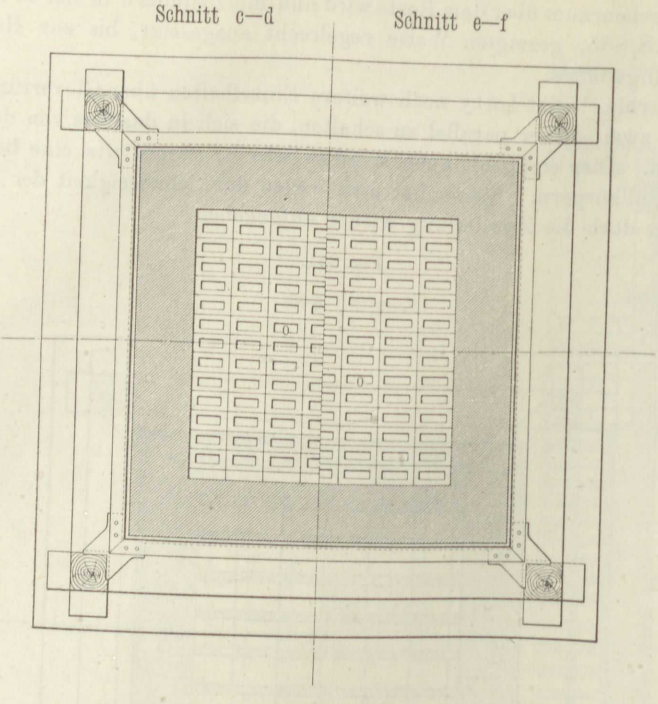
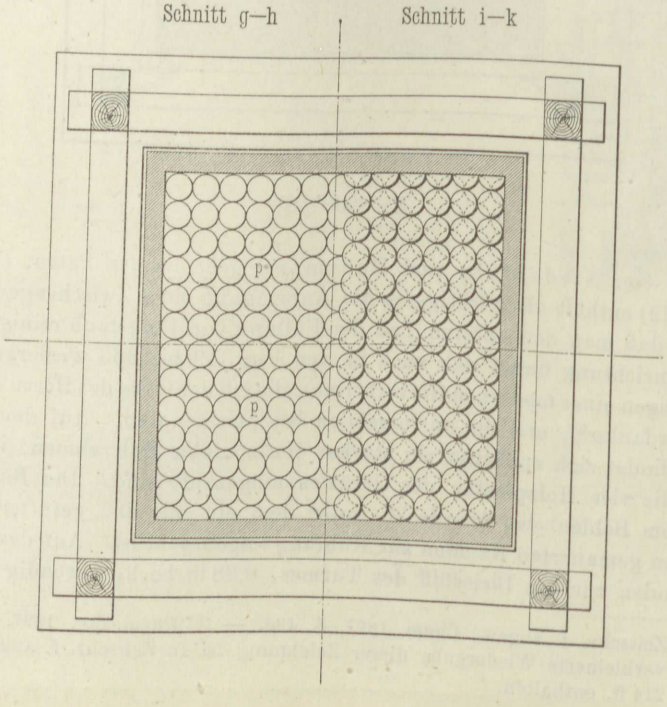


Fig. 353.



fliesen belegt. Der Turm ist 2,465 m im Quadrat und 7 m hoch von Blei zu Blei, was für eine Tagesproduktion von 10 bis 15 t H_2SO_4 ausreicht. Die Auskleidung beginnt mit einer Mauer von 0,38 m Stärke. Diese dient zugleich als Widerlager für ein oben abgeglichenes durchbrochenes Gewölbe, das im Scheitel 0,15 m stark ist und zur Unterstützung von zwei, in entgegengesetzter Richtung laufenden und sehr weit gestellten Ziegelschichten *m* dient, die zur Ablagerung des größten Teiles des Flugstaubes dienen. Die weiten Zwischenräume zwischen den Ziegeln verstopfen sich nicht leicht; außerdem ist aber dieser Teil des Turmes für eine Reinigung zugänglich, da er von einem zweiten Gewölbe *n* bedeckt ist, das in entgegengesetzter Richtung wie das erste läuft. Mittels dieser Konstruktion kann man den Turm von Zeit zu Zeit mit kurzem Stillstande reinigen, ohne erst, wie sonst, die ganze Füllung herausnehmen zu müssen. Auf dem zweiten Gewölbe ruht die eigentliche Aussetzung *o*, bestehend aus den von Niedenführ nach dem Lunge-Rohrmannschen Prinzip konstruierten Stücken (S. 885 ff.), die in Fig. 335 bis 338 auf S. 886 besonders gezeigt sind, und bald darüber wird die seitliche Auskleidung des Turmes auf 0,25 m verringert. In dieser Stärke bleibt die Auskleidung auf 2,5 m Höhe, und schließlich kommt eine Auskleidung von 0,125 m Dicke, und eine Füllung von 0,75 m Höhe aus den nach D. R.-P. Nr. 128 651 geformten Schalen. Aus dem Grundrisse Fig. 350 sieht man, wie die Zylinder und Schalen übereinandergestellt sind (gerade wie bei dem Gay-Lussac, Fig. 292, S. 822). Die Zeichnungen verdeutlichen auch die Verteilung der Säure durch die kreisförmigen Überläufe *r* (Fig. 347), die mit Überläufen versehenen Rinnen *s* und die hydraulischen Verschlüsse *t*.

Die Abmessungen dieses Turmes, insbesondere aber diejenigen der eigentlich wirksamen Teile desselben sind viel geringer als man früher für nötig hielt, und die Kosten sind entsprechend geringer. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die frühere, ganz zufällig und unsicher wirkende Art der Füllung mit Quarzbrocken, oder die viel zu offene Aussetzung mit Zylindern durch eine rationell abgestufte und systematisch konstruierte Art von Füllkörpern ersetzt ist, welche das erprobte „Platten"-Prinzip beibehält, aber mit Abänderungen, welche für den Gloverturm die Nachteile der gewöhnlichen Platten (vgl. S. 885) vermeiden. Einen sehr guten Beleg für die günstige Wirkung des Systemes bieten die damit in Oker erzielten guten Ergebnisse (S. 886).

Nach dem Engl. Pat. 1066 (1904) von Niedenführ kühlt man die Kiesofengase ehe sie in die Kammern eintreten, indem man ihre Wärme zur Konzentration der Kammersäure ausnützt, oder durch besondere Kühlvorrichtungen und reinigt sie, insbesondere von Arsen usw., indem man sie durch Wäscher, Filter oder ähnliche Vorrichtungen führt. Sie werden dann zur Denitrierung der Nitrose benutzt. Ein Druckerzeuger ist vor einer besonderen Denitrierungsvorrichtung und zwischen dieser und der Konzentrationsanlage angebracht, um die Wirksamkeit des Denitrators und der Salpetersäure in der Kammer zu erhöhen und die Menge der zur Durchführung der Reaktion erforderlichen Salpetersäure zu erniedrigen.

Ein wichtiger Fortschritt ist, scheint es, durch H. H. Niedenführ in seinem D. R.-P. Nr. 140 825 gemacht worden, das wir hier nach dem von Lüty in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905. S. 1255 ff. abgestatteten Berichte beschreiben wollen. Jeder Sachverständige weiß, daß man behufs Erzielung

der besten Säureproduktion die Arbeit der Kiesöfen und die des Kammersystems unabhängig voneinander machen sollte. Dies ging nicht an, solange man den Zug befördernden Ventilator an das Ende des Systems stellte; er sollte zwischen den Öfen und der Stelle, wo die Ofengase oxydiert werden, zu stehen kommen, also noch vor dem Gloverturme. Aber eine große an dieser Stelle vorhandene Schwierigkeit ist die hohe Temperatur der Gase, und im Falle der Verarbeitung von Feinkies die Verstopfungen im Glover durch Flugstaub. Ebensowenig ließe sich der Zugerreger zwischen den Glover und die Kammern einschieben, da hier, wo in den Gasen schon nitrose Gase vorhanden sind, sein Material nicht lange standhält. Auch Tonventilatoren dürften hinter dem Glover nur beschränkte Betriebsdauer haben, wozu noch ihr größerer Kraftverbrauch und die Bruchgefahr kommt. Stellt man den (eisernen) Ventilator hinter die letzte Kammer, wo die nitrosen Gase immer noch zu feucht sind, so wird er durch die sich darin bildende Salpetersäure zu schnell zerstört.

Dagegen ließ sich bei allen Systemen, bei denen die hinterste Kammerraumpartie durch Lungesche Plattentürme ersetzt ist, der dann mit verhältnismäßig trockenen Gasen bediente Zugerreger unbeschadet seiner Haltbarkeit vor dem Gay-Lussac aufstellen. Diese mit Säure berieselten Türme sind auch das beste Mittel zur Fortschaffung des aus der Reaktion sich ergebenden Wärmeüberschusses. Die am wenigsten praktische Form der Fortschaffung der Reaktionswärme werde durch in der Kammer eingehängte Kühlrohre (vgl. oben S. 663) repräsentiert. Sehr mäßigen Erfolg habe auch die beim Intensivbetrieb von Benker eingeführte Durchleitung der aus der letzten Kammer kommenden Gase durch einen Wasserkühler, besonders wenn das Kammersystem nicht mit einem Plattenturme abschließt.

Die hier erwähnten Maßnahmen haben dazu geführt, die durch Jahrzehnte gebräuchliche Normalleistung der Kammersysteme von 3 bis 4 kg 50er Säure auf etwa 6 bis 7 kg zu bringen, d. h. bei nur aus Kammern bestehendem, nicht mit Lungeschen Apparaten oder sonstigen Reaktionstürmen kombiniertem Systeme. Eine wirkliche Steigerung dieser Leistungsfähigkeit ist nun ermöglicht durch Niedenführs D. R.-P. Nr. 140825, dessen wesentlichste Neuheit darin besteht, die Funktionen des Gloverapparates auf zwei Türme zu verteilen und den Zugerreger zwischen beide zu stellen. Nach diesem Verfahren treten die Röstofengase zunächst in einen Konzentrier-Glover, in dem sie die Hauptmenge ihrer Wärme abgeben und den größten Teil des ihnen beigemengten Flugstaubes zurücklassen, so daß sie nunmehr die Haltbarkeit des Ventilators, den sie jetzt passieren, nicht mehr ungünstig beeinflussen. Infolge der durch die Abkühlung entstehenden Volumverminderung der Gase wird dem Zugerreger keine wesentliche Mehrarbeit zugemutet, als er sie bei der Stellung hinter den Kammern zu leisten hat. Die so gereinigten und gekühlten Gase werden durch den Ventilator in den zweiten, den Denitrierungsglover, dann in die Kammern und den Gay-Lussac gedrückt. Die Gay-Lussacsäure dient zur Speisung des Denitrierglovers. Soll in diesem die Nitrose völlig denitriert werden, so führt man etwas Dampf ein und gibt so viel Kammersäure und eventuell Wasser auf, daß die Nitrose auf etwa 55° Bé kommt; doch kann man sich auch mit einer Verdünnung auf etwa 57° begnügen. Die Säure enthält dann beim Ausfluß aus dem Denitrierglover noch etwa 0,2 Proz. Salpetersäure von 36° Bé und kommt nunmehr auf

den Konzentrierglover, in dem sie wieder auf 60 bis 61° Bé gebracht und von den letzten Anteilen an Stickstoffsäuren befreit wird, worauf sie wieder auf den Gay-Lussac geht.

Bei einer derartigen Anlage zur täglichen Verarbeitung von 18 t 44proz. Pyrits wurde durch sachgemäße Behandlung der Flugstaubkammern eine Temperatur von 400 bis 420° vor dem Eintritt in den ersten Glover erzielt, so daß in diesen noch beträchtliche Mengen Kammersäure zur Konzentration eingegeben werden konnten.

Folgendes sind die Vorteile dieser Betriebsmethode. Sie macht die Arbeit des Ofens und der Kammer voneinander unabhängig; man kann die letzteren weitgehend drosseln, ohne dadurch die Röstarbeit und die Gaszusammensetzung ungünstig zu beeinflussen. Da die Öfen unter konstantem Zuge arbeiten, so kann man ohne Schädigung des Kammerprozesses mit wesentlich konzentrierteren Röstgasen arbeiten, etwa mit 9 Proz. SO_2. Es resultieren dann hinter dem Gay-Lussac Austrittsgase mit noch etwa 4 Proz. Sauerstoff, was für den guten Verlauf des Kammerprozesses vollkommen genügt. Die Öfen verstatten viel größere Beschickungen als früher zulässig waren und geben dabei gleichmäßige und äußerst günstige Resultate. Bei einer Beschickung von 40 kg 50proz. Hierolytkies fand sich in den Abbränden etwa 0,5 Proz., bei 47 kg wenig über 1 Proz. Schwefel.

Niedenführs System gestattet die Kombinierung heterogener Ofensysteme und die gleichzeitige Verarbeitung verschiedener Schwefelrohstoffe. So kombinierte er z. B. in Roubaix drei Ofensysteme zur Bedienung eines Kammersystems, von denen das eine äußerst ungünstige, bis 10 Proz. Blei enthaltende Blende, die beiden anderen Schwefelkies, zeitweise noch mit Zusatz von Bleiglanz, verarbeiteten, ohne daß sich hieraus Betriebsschwierigkeiten ergaben. Auch kann man ohne Schädigung des Kammerprozesses eine größere Zahl von Öfen gleichzeitig beschicken und durcharbeiten, ohne Ausstoßen von Gas aus den Öfen. Man kann bei diesem Verfahren die Kammer unter so hohem Druck halten, daß ihr gesamter Inhalt für den Prozeß ausgenutzt wird. Die Gase kommen dabei in viel innigere Berührung miteinander als bei dem alten Verfahren, die Bildung der Schwefelsäure und ihre Ausscheidung geht viel schneller vor sich. Eine Reihe von Tabellen in Lütys Aufsatz zeigt, daß jede Kammer ihrer ganzen Länge nach vollkommen gleiche Wärmegrade aufweist. Wir geben hier nur einen Auszug aus den Beobachtungen, die an sechs Stellen in der Fabrik A (in Nordfrankreich, vier Kammern) und an acht Stellen in Fabrik B (in Österreich, zwei Kammern) gemacht wurden. Die Zahlen bedeuten Mitteltemperaturen in Celsiusgraden.

	Hinter dem ersten Glover	Hinter dem zweiten Glover	Kammer 1	Kammer 2	Kammer 3	Kammer 4	Vor Gay-Lussac
A	308 bis 323°	105 bis 110°	71 bis 80°	49 bis 61°	38 bis 49°	24 bis 33°	19 bis 22°
B	410 „ 423°	87 „ 94°	83 „ 91°	61 „ 67°	—	—	28 „ 34°

Diese beiden sind Anlagen mit gewöhnlichen rechteckigen Kammern, aber das neue System ist auch auf Th. Meyers Tangentialkammern (S. 659 ff.) mit gleichem Erfolge angewendet worden.

Die Leistung dieses Systems ist sehr groß, nämlich 9 bis 11,5 kg Kammersäure pro Kubikmeter; sie ist um so höher, je höher und weniger breit die Kammern gemacht werden. Der Salpeterverbrauch in Fabrik A war während einer längeren Betriebsperiode 0,6 bis 0,7 Tle. Salpetersäure von 36° Bé auf 100 Tle. Schwefelsäure 50° Bé.

Die durch Anwendung seines Verfahrens erzielten Resultate haben Niedenführ bewogen, ein Patent für Kammern von Turmform nachzusuchen, worin die Gase von oben nach unten streichen und dadurch besser gemischt werden.

Im Original finden sich Skizzen für eine Modellanlage eines Kammersystems, wie sie von Niedenführ geplant ist, um alle seine Verbesserungen zu kombinieren und Schwefelsäure billiger als je bisher zu produzieren.

In der auf Lütys Vortrag folgenden Diskussion wurde angeführt, daß schon im Jahre 1877 die Freiberger und später amerikanische Fabriken mit zwischen die Pyritöfen und die Kammern gestellten Ventilatoren gearbeitet haben. Das Neue in Niedenführs System ist die Aufstellung des Ventilators zwischen zwei Glovertürmen, in denen jeder eine besondere Funktion auszuführen hat.

In einem späteren Patente (D. R.-P. Nr. 207760) schlägt Niedenführ vor, die Denitrierungs- und Konzentrationsarbeit in einem und demselben Gloverturme voneinander zu trennen.

Schmidl[1]), der die von Niedenführ vorgeschlagene Trennung des Glovers in zwei Türme ausgeführt hatte, berichtet über die damit erzielten Ergebnisse, mit Berücksichtigung der an diesem System von Neumann und anderen ausgeübten Kritik, die wir schon bei einer früheren Gelegenheit erwähnt haben (S. 792 ff.). Im Jahre 1906, wie Niedenführ in derselben Zeitschrift 1906, S. 61 berichtet, hatten schon 28 Fabriken sein System durchgeführt und andere machten Vorbereitungen dafür, darunter die von Schmidl geleitete. Diese Fabrik verwendet zur Zurückhaltung der nitrosen Gase zunächst einen Lungeschen Turm und dahinter einen gewöhnlichen Gay-Lussacturm; der erstere hat 0,9, der letztere 3,1 Proz. vom Raume der Kammern. Indem er diese Türme mit 150 Proz. der Tagesproduktion von 60-grädiger Säure speist, erhält er im Gay-Lussac eine Säure, die so viel Salpeter enthält wie 2 bis $2^1/_2$ Proz. Salpetersäure 36° Bé entspricht. Durch Aufgabe dieser Säure auf den Lungeturm kommt sie bis auf 5,5 Proz. Salpetersäure und läuft mit einer Konzentration von 59,5 bis 60° Bé heraus. Wenn man die nitrose Säure durch den Denitrierglover schickt, so wird sie stets vollständig denitriert und kommt mit 58° Bé heraus; der andere, der Konzentrationsglover, liefert Säure von 60° und verarbeitet nicht nur die Säure aus dem Denitrierglover, sondern noch so viel mehr Kammersäure, als 210 Proz. der Tagesproduktion entspricht. — Die Kiesofengase haben unmittelbar vor dem Glover Nr. I eine Temperatur von 500° und darüber; beim Austritt aus diesem Turme haben sie 115 bis 100° und kommen aus dem Glover II mit etwa derselben Temperatur heraus; die denitrierte Säure fließt aus diesem mit einer Temperatur von 100° heraus. In diesem Turme werden schon 14 Proz. der Gesamtproduktion von Schwefelsäure gemacht. Die Kammern produzieren in dieser Fabrik 7 kg Säure von 50° Bé pro Kubikmeter, können aber leicht

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 249 ff.

auf 8 bis 9 kg gebracht werden, wenn man so viel Säure brauchte, und in diesem Falle würde Glover I noch mehr Kammersäure konzentrieren, da er ja heißere Gase empfangen würde.

Schmidl weist ferner darauf hin, daß Petersen (s. unten), der Blende verarbeitet, faktisch mit derselben Apparatur wie Niedenführ arbeitet und in Wirklichkeit keine höheren Resultate als dieser erzielt.

Petersen[1]) macht einige Bemerkungen zu Schmidls Mitteilung. Schmidl antwortet darauf ebend. S. 1456. Weitere Bemerkungen von Neumann[2]), Schliebs und Schmidl[3]) geben nichts Neues.

Nemes[4]) gibt an, daß Niedenführ selbst die Anwendung von zwei Glovertürmen aufgegeben habe, da die Teilung der Funktionen eine schlechte Denitrierung und eine schlechte Konzentration zur Folge gehabt habe (?). Auf einige seiner Behauptungen gibt Petersen[5]) eine Antwort.

Petersen (D. R.-P. Nr. 208 028, 219 829; Engl. Pat. 27 738 von 1906; Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1102) bewirkt eine erhöhte Zufuhr von Salpeter, wie sie für die „Intensivproduktion" erforderlich ist, dadurch, daß er eine zweite Serie von Glover- und Gay-Lussactürmen, unabhängig von der ersten, errichtet, die mit schwächeren Säuren als sonst gewöhnlich, nämlich nur von 54 bis 58° Bé gespeist werden, so daß sie zwar im Gay-Lussac noch die nitrosen Gase absorbieren können, aber sie im Glover wieder an SO_2 abgeben, ohne daß man sie zu verdünnen oder besonders hohe Temperaturen anzuwenden braucht. Die aus diesem Gay-Lussac herauskommende nitrose Schwefelsäure wird für sich denitriert. Die ganze Apparatur besteht demnach aus folgenden Stücken: 1. Gloverturm, gespeist mit nitroser Säure von 60° Bé und verdünnter Säure; 2. Denitrierungsturm für die von dem zweiten Gay-Lussac kommende, 54 bis 58° Bé starke Säure; 3. Bleikammern; 4. Gay-Lussac der zweiten Serie, gespeist mit Gloversäure von 54 bis 58° Bé; 5. Gay-Lussac des ersten Systems, gespeist mit Gloversäure von 60° Bé; 6. Regulator. Dieser ist ein sehr wichtiger Apparat, bestehend aus einem mit nitroser Schwefelsäure von 55° Bé gespeisten Turme, welche Säure fortwährend in diesem Turme zirkuliert. Er verhindert irgend welche Störung in den Gay-Lussacs, indem er die Agenzien fernhält, welche die Bildung von nitroser Schwefelsäure verhindern würden, nämlich SO_2, Wasserdampf und Hitze. Der Erfinder erörtert dies ausführlich, aber wir müssen auf seinen Aufsatz verweisen. Nach seinen D. R.-P. Nr. 225 196 und 225 197 läßt man Gloversäure von 57° Bé durch den äußeren Glover gehen, wo sie auf 60° Bé hinaufkommt und in dem inneren Gay-Lussac zur Absorption von Stickstoffoxyden verwendet wird. Die in dem letzteren entstehende nitrose Schwefelsäure geht in den inneren Glover, wo sie durch den aus dem ersten Glover kommenden Wasserdampf auf 57° Bé herabkommt und zur Speisung der äußeren Gay-Lussacs verwendet wird. Oder aber man denitriert die nitrose Schwefelsäure aus beiden Gay-Lussacs in demselben Glover und speist dann den ersten Gay-Lussac mit Kammersäure.

Ein weiteres Patent von Petersen, D. R.-P. Nr. 225 198, beschreibt eine besondere Art der Denitrierung der in zwei getrennten Gay-Lussacs durch etwas weniger konzentrierte Säure aus einem der Glovers erzeugten

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 1235. — [2]) Ebend. S. 1746. — [3]) Ebend. S. 1747. — [4]) Ebend. 1911, S. 392. — [5]) Ebend. S. 877 u. 1811.

nitrosen Säuren. Nach seinem D. R.-P. Nr. 226793 behandelt man die Gase in dem Absorptionsapparat mit Säure, die vorher in Berührung mit Stickstoffoxyden gebracht worden war, um irgend welche vorhandenen Metalloxydule höher zu oxydieren, Wenn man drei Gay-Lussacs hat, so wird die Säure, die aus dem zweiten Turm herauskommt, auf den dritten gepumpt, und von diesem geht sie auf den ersten, direkt hinter der letzten Kammer stehenden zurück. Oder aber die Gase und die Säure in dem letzten Gay-Lussac werden in derselben Richtung durchgeleitet; oder die Oxydation wird dadurch ausgeführt, daß man zu der frischen Gloversäure einen Teil der aus dem ersten Gay-Lussac kommenden nitrosen Schwefelsäure setzt.

Nach Petersens D. R.-P. Nr. 258554 verwendet man zwei Glovertürme; der zweite, vor der ersten Kammer befindliche, ist oberhalb des ersten gestellt und wird nur mit Kammersäure berieselt. Der erste Turm wird nur mit der vom Gay-Lussac kommenden Nitrose beschickt, die auch ohne Verdünnung von den heißen Gasen denitriert wird, während die über den zweiten Turm fließende Kammersäure viel vollständiger denitriert wird, als es bei der Mischung mit Nitrose möglich wäre; sie wird dadurch reiner und konzentrierter erhalten und die Gase werden besser gekühlt, als dies bisher möglich war.

Ménard-Dez (Franz. Pat. 354073; Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, S. 1066) stellt hinter die Staubkammer zuerst einen gefüllten Turm, in dem die Gase durch Schwefelsäure gewaschen und auf eine 500° nicht übersteigende Temperatur abgekühlt werden. Die aus dem Salpeterofen kommenden nitrosen Gase werden entweder vor oder hinter diesem Turme eingeführt. Dann folgt ein zweiter gefüllter Turm, in dem verdünnte Schwefelsäure durch die Hitze der Gase konzentriert wird, und die Gase werden nun durch eine Reihe von Zylindern geleitet, die mit Kupferdrehspänen oder einem oxydischen Kupfererze gefüllt sind; die hier entstehende Lösung von Kupfervitriol wird zur Kristallisation abgelassen. Von hier gehen die Gase durch gewöhnliche Bleikammern und zuletzt, an Stelle eines Gay-Lussacs, durch gefüllte Zylinder, wo die noch vorhandenen nitrosen Gase durch Luft und Wasser in Salpetersäure übergeführt werden.

Aga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 207760) teilt den Glover ebenfalls in zwei Apparate, einen Kühler und einen Denitrator. Die aus dem letzteren kommende Säure ist fast vollständig denitriert und ist heiß genug, um durch die Ofengase auf 60° Bé konzentriert zu werden. Andererseits wird in dem oberen, dem denitrierenden Raume übermäßige Erhitzung und daraus folgende Zerstörung von salpetrigen Verbindungen vermieden. Das D. R.-P. Nr. 206877 beschreibt einen Kühlkanal halbwegs der Turmhöhe, der die aufsteigenden Dämpfe aufnimmt und die kondensierte Flüssigkeit durch besondere Röhren abführt.

Klencke (D. R.-P. Nr. 219400; Franz. Pat. 408417) vermeidet die durch die Anwesenheit von Fluorverbindungen in den Gasen, die auf die Füllung des Glovers einwirken, verursachten Schwierigkeiten dadurch, daß er den Glover in einen Abkühlungs- und einen Denitrierungsturm trennt, indem er die Gase zunächst in einem leeren Turme abkühlt, worauf sie in einem mit verdünnter Säure gespeisten Turm und dann in einen mit Bleierzen versehenen Turm gehen (s. oben S. 599).

Vender (Österr. Pat. 43749) denitriert nitrose Schwefelsäure durch die heißen Gase, welche bei der Verbrennung von Luftstickstoff entstehen.

Quinan (Amer. Pat. 699011; Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 772) bringt zwischen den Kiesöfen und dem Gloverturm zunächst eine „Mischkammer“ und dann einen ansteigenden Kanal an, dessen Boden aus stufenweise angeordneten flachen Volvictrögen besteht. Jeder Trog mündet durch einen an seinem Vorderende absteigenden Flansch in den nächst niedrigen, und die Gloversäure fließt diese Treppe entlang bis in die „Mischkammer“.

Stellung des Gloverturms. In den meisten Fabriken werden ganz richtigerweise die Gay-Lussac- und Glovertürme nebeneinander gestellt, so daß ihre Decken von einer gemeinschaftlichen Treppe aus zugänglich, manchmal sogar in einer Ebene gelegen sind. Im letzteren Falle müssen die ja viel niedrigeren Glovertürme ein entsprechend höheres Fundament als die Gay-Lussactürme haben. Selbstverständlich wird durch eine solche Einrichtung die Aufsicht über den Betrieb, die Speisung der Türme usw. außerordentlich vereinfacht. Da die Stellung der Glovertürme zwischen den Kiesöfen und der ersten Kammer eine gegebene ist, so wird der Gay-Lussacturm öfters ziemlich weit von der letzten Kammer zu stehen kommen; aber dies ist um so besser, da die Gase in dem langen Verbindungsrohre besser gekühlt und getrocknet werden. Es ist auch ein Vorteil, wenn die Nitrose nicht sehr weit laufen muß, da sie zuweilen Gas (NO) enthält, welches ihren freien Lauf beeinträchtigt. Da ein solch langes Verbindungsrohr von der letzten Kammer zum Gay-Lussacturme die Reibung des Gasstromes vermehrt, so macht es gewöhnlich einen Schornstein oder künstliche Zugbeförderung für die Kammern nötig, was auch sonst aus anderen Gründen erwünscht ist (S. 778).

Arbeit mit dem Gloverturme.

Der Gloverturm kann zwar auch in der Art fungieren, daß man in ihm nur die Nitrose selbst hinunterlaufen läßt; alsdann entzieht er ihr aber nicht alle Stickstoffverbindungen, sondern nur den größten Teil (bis auf etwa 0,2 Proz. N_2O_3) und konzentriert sie zugleich wieder auf 62° Bé. Man kann dann diese Säure wieder von neuem im Gay-Lussacturme zur Absorption benutzen und also einen Kreislauf derselben Säure zwischen den beiden Türmen herstellen, wobei immer mehr Säure gebildet wird, da im Gloverturme selbst durch die Wirkung der schwefligen Säure auf die Nitrose, neben Stickoxyd, freie Schwefelsäure neu gebildet wird:

$$2\,SO_2(OH)(ONO) + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_2(OH)_2 + 2\,NO.$$

Für gewöhnlich aber wird der Gloverturm nicht in der eben erwähnten Art nur mit Nitrose gespeist; dies findet meist nur bei zeitweiligen Störungen oder aber da statt, wo die Gloversäure als zu unrein nicht zum Gebrauche kommen soll (s. unten); der Apparat ist vielmehr meist darauf eingerichtet, mit Nitrose bzw. frischer Salpetersäure und Kammersäure zugleich versorgt zu werden, wobei dann nicht allein, wegen der größeren anfänglichen Verdünnung, die Denitrierung ganz vollständig vor sich geht, sondern auch, als angenehme Nebenwirkung, sämtliche Kammersäure auf 60 bis 62° Bé konzentriert, und zugleich des unbedeutenden Salpetergehaltes, den sie meist besitzt, beraubt wird. Wenn man die Säure in den Kammern nicht 52 oder 53° Bé, sondern nur 50° Bé stark werden läßt, so kann man sie trotzdem sämtlich ohne alle Schwierigkeit auf 60° Bé im Gloverturme bringen, selbst

wenn die Röstgase von Feinkies aus Etagenöfen herstammen und durch Flugstaubkammern mithin etwas abgekühlt sind, vorausgesetzt, daß der Turm dicht bei den Öfen steht. Daß die Denitrierung durch schweflige Säure infolge der Verdünnung eine bessere wird, ist nach den oben ausführlich besprochenen Arbeiten von R. Weber, Cl. Winkler und den meinigen (S. 365 ff.) so selbstverständlich, daß hier nur auf dieselben verwiesen zu werden braucht.

Wo die Säure der ersten Kammer sehr stark gehalten wird, wird die Säure im Gloverturme natürlich noch viel stärker werden; sie würde dann unvollständig denitriert werden und auch das Blei des Turmes angreifen, weshalb man in diesem Falle etwas Wasser mit herunterlaufen läßt.

Man reguliert den Strom der Nitrose und denjenigen der Kammersäure ganz und gar nach dem Grade der Denitrierung und der Konzentration, welche die unten am Gloverturme ablaufende Säure zeigt. Je mehr Kammersäure man durchlaufen läßt, also je verdünnter man arbeitet, um so leichter wird die völlige Denitrierung sein; je weniger Kammersäure man nimmt, um so konzentrierter wird die Säure unten ankommen. Es hat aber gar keine Schwierigkeit, beides zu erreichen, d. h. unten eine ganz denitrirte und dabei auf 62° Bé konzentrierte Säure zu erhalten, wenn man mit reichen Röstgasen arbeitet, und wenn man die Gase aus dem Kiesofen möglichst warm anwendet, bis 300° und darüber, indem man den Turm nahe an den Öfen aufstellt. Bei armen Erzen, oder bei Feinkiesbrennern mit großen Flugstaubkammern wird man zwar auch noch vollständig denitrieren, dann aber wegen der niedrigeren Temperatur nicht so weit konzentrieren können.

Wenn man annimmt, daß eine der täglichen Produktion an Säure gleiche Menge im Gay-Lussacturme zur Absorption verwendet wird, so wird man natürlich gerade dieselbe Menge von SO_4H_2 in Form von Kammersäure täglich durch den Gloverturm zusammen mit der Nitrose laufen lassen können, also dem Volumen und Gewichte nach etwas mehr Kammersäure, welche ja verdünnter ist. Wenn man die Kammersäure im Durchschnitt = 55° Bé oder 1,615 Vol.-Gew. (= 70 Proz. SO_4H_2) nimmt, wie das in England gewöhnlich ist (dies schadet hier um so weniger, als der bei größerer Konzentration der Kammersäure ihr leicht beiwohnende Salpetergehalt im Gloverturme entfernt und zunutze gemacht wird), so entsprechen 117 Gew.-Tle. derselben 100 Gew.-Tln. Säure von 62° Bé = 1,753 Vol.-Gew. = 81,7 Proz. SO_4H_2, oder 100 Vol. der letzteren entsprechen 128 Vol. der 55° Säure, und in diesem Verhältnis würde also der Strom der beiden Säuren sich mischen. Das Resultat würde ein oben in den Gloverturm eintretendes Säuregemisch vom Vol.-Gew. 1,679 oder 58° Bé sein, in welchem, namentlich in der Wärme, Schwefeldioxyd schon vollständige Zersetzung der aufgelösten Nitrosylschwefelsäure bewirken kann. Wenn man weniger Gay-Lussacsäure, als oben angenommen, verwendet hat, so wird das Säuregemisch, welches in den Gloverturm eintritt, geringeres Volumgewicht als 58° Bé zeigen und sich um so leichter denitrieren; ebenso wenn, wie in Deutschland und Frankreich üblich, die Kammersäure höchstens 53° Bé besitzt.

In der ersten Zeit, als man mit dem Gloverturme arbeitete, glaubte man die beiden Säuren sich erst innerhalb des Turmes mischen lassen zu dürfen, weil sie bei der Mischung schon Stickoxyd ausgeben. Auf diesem Prinzip beruhen auch noch der in der ersten Veröffentlichung des Verfassers

über den Gloverturm angegebene Mischapparat bei Luftausschluß[1]), sowie die öfters dazu angewendeten Reaktionsräder mit doppeltem Ausguß und gesonderten Verteilungskammern und Röhren. Es geht aber aus obiger Berechnung hervor, daß das Gemisch beider Säuren zu gleichen Teilen, wenn man mit Kammersäure von 55° arbeitet und die tägliche Produktion von Säure einmal durch den Gay-Lussacturm gehen läßt, 58° Bé stark wird; in Säure von dieser Stärke ist aber die Nitrosylschwefelsäure noch vollkommen beständig, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, und man kann, wie dies auch seit Jahren geschieht, ohne alle Gefahr eines Entweichens von Salpetergas die beiden Säuren sich schon außerhalb des Gloverturmes mischen lassen, was zur Vereinfachung des Verteilungsapparates wesentlich beiträgt. Selbst wenn nur die Hälfte der täglichen Gesamtproduktion als Absorptionssäure gebraucht wird, kommt das Gemisch von dieser mit sämtlicher Kammersäure immer nur auf 1,656 Vol.-Gew. oder 57° Bé, eine ebenfalls noch ungefährliche Stärke. Sollte man jedoch etwa unter den hierfür ungünstigsten Verhältnissen arbeiten, so würde freilich die Vermischung außerhalb des Turmes nicht zulässig sein. Zum Beispiel wenn die Kammersäure nur 50° Bé = 1,53 Vol.-Gew. hat, so entsprechen 131 Gew.-Tle. davon 100 Gew.-Tln. 62° Säure, und wenn von letzterer nur das halbe Äquivalent im Gay-Lussacturme verwendet wird, also auf 262 Gew.-Tle. der Kammersäure 100 Gew.-Tle. 62° Säure, so kommt die Dichte der Mischung auf 1,591 oder nicht ganz 54° Bé, bei welcher Stärke das Entweichen von Stickoxyd aus einer an Nitrosylschwefelsäure ziemlich reichen Lösung schon anfängt. Der zuletzt angenommene Fall ist aber ein extremer und gewiß nur selten vorkommender; in allen gewöhnlichen Fällen kann die Mischung der Säuren unbedenklich außen stattfinden.

Übrigens ist bei obiger Betrachtung der größere oder geringere Sättigungsgrad der Nitrose mit Salpeterverbindungen noch nicht in Betracht gezogen; je weniger Säure man verhältnismäßig im Gay-Lussacturme braucht, desto mehr wird sie mit Salpeterverbindungen gesättigt sein, und man wird dann freilich um so eher ein Entbinden von Gas beim Vermischen der Nitrose mit Kammersäure befürchten müssen.

Die Temperatur der aus dem Gloverturm abfließenden Säure ist in der Regel 120 bis 130° C (in Stolberg nach Auskunft von 1902 in der Regel 120°, ausnahmsweise 135°) bei Eintrittsgasen von über 300° oder ausnahmsweise 400°. Bei sehr intensivem Betriebe kann sie auf 140 und bisweilen sogar auf 150° steigen; man hat daraus in den wenigen Fabriken, wo dies der Fall ist, keinen Nachteil erwachsen sehen; doch wurde mir in einer Fabrik gesagt, man verbrauche immer etwas mehr Salpeter, so oft die abfließende Säure über 138° warm sei. Jedenfalls reichten die vorhandenen Beobachtungen nicht aus, um dieses Resultat, mit Elimination aller störenden Umstände, als sicher feststellen zu können. Das oben aus dem Turme entweichende Gas hat 50 bis 80° C. (in Stolberg 90 bis 120°); es soll womöglich nicht erheblich über 60° haben und ist dann eine Abkühlung der in die Bleikammer führenden Leitungsröhren ganz überflüssig.

Hegeler und Heinz (Franz. Pat. 341257) behandeln den Gloverturm in solcher Art, daß er von oben bis unten als Säureproduzent wirkt, der heiße

[1]) Dingl. polyt. Journ. **201**, 348.

konzentrierte Schwefelsäure liefert. Sie schützen die Seiten des Turmes vor Abnützung durch Abkühlung des unteren Teiles. Zu diesem Zwecke treiben sie einen Teil der nitrosen Gase mittels eines Ventilators in die Kiesofengase, ehe diese in den Glover eintreten. Auf diesem Wege wollen sie die Gloversäure bis zu einer Stärke von 66° Bé bringen. Dieselben Erfinder (D. R.-P. Nr. 184959) führen einen Teil der oben aus dem Glover austretenden Gase wieder an dessen Boden ein, mittels eines besonderen, mit einer Vorrichtung zur Bewegung der Gase versehenen Rohres. Dies soll eine bessere Verwertung der Stickstoffoxyde und eine Verminderung des Kammerraumes durch innigere Mischung der Gase bewirken und eine übermäßige Erhitzung des unteren Turmteiles verhindern. Auf diesem Wege gehen die Stickstoffoxyde mehrmals durch den Turm, ehe sie in die erste Kammer eintreten, und werden gründlicher für die Reduktion von Schwefelsäure ausgenutzt.

Lütgen (Engl. Pat. 6617 von 1914) reguliert die Speisung des Gloverturmes mit Säuren mittels eines in der Bleikammer angebrachten, auf elektrischem Wege kontrollierten Thermometers. Wenn die Temperatur in der Kammer infolge mangels an Salpetersäure sinkt, so wird ein elektrischer Kontakt geschlossen, wodurch ein den Gloverturm mit Salpetersäure speisendes Ventil geöffnet wird, und umgekehrt.

Prüfung der Gloversäure. Man ermittelt deren Stärke (60 bis 62° Bé) und ihre Temperatur, falls sie gleich wieder auf den Gay-Lussac gepumpt werden soll; dann ihren Gehalt an nitrosen Verbindungen, wenn sie davon mehr als Spuren enthält. (Prüfung auf diese bei dem Endprodukte, d. h. der fertigen Schwefelsäure. S. 411 ff.) Die Prüfung erfolgt dann ganz wie bei der „Nitrose" vom Gay-Lussac (S. 425 ff.). Infolge des Gehaltes an Verunreinigungen (Flugstaub usw.) stimmt die Gehaltsermittelung durch Titration und Volumgewichtsbestimmung häufig gar nicht überein.

Glovertürme in Verbindung mit Feinkiesbrennern. Der von Bode beschriebene Gloverturm diente für eine Batterie von Graupenkiesöfen, zwischen denen und dem Turme eine geräumige Flugstaubkammer angelegt war. Die Gase erreichten daher den Turm mit nur 152 bis 180° C, und die Temperatur derselben am Ausgange war zwischen 30 und 40°. Die ablaufende heiße Säure zeigte 96 bis 110°. Als dieser Turm nur zum Konzentrieren von Kammersäure gebraucht wurde, verdampfte er täglich 610 kg Wasser und erzeugte 2380 kg Säure von 60° Bé aus Kammersäure von 51° Bé. Dies entspricht einer Kohlenersparnis für Wasserdampf, welchen man weniger zu erzeugen brauchte, von 75 kg pro Tag. Als der Turm zugleich zum Konzentrieren und Denitrieren gebraucht wurde, lieferte er im Durchschnitt täglich 2030 kg Säure von 60° Bé und verdampfte 450 kg Wasser (aus Kammersäure von 51° Bé); die Denitrierung war dabei ganz vollständig. Die Röstgase hatten dabei $7^1/_2$ Proz. Schwefeldioxyd. Natürlich sind obige Resultate sehr viel ungünstiger, als bei der gewöhnlichen Eintrittstemperatur von 300 bis 400°. Übrigens steigt auch im letzteren Falle die Temperatur der Austrittsgase nicht über 50 oder 60°. Ein solcher heißerer Turm von 8,28 qm Querschnitt verdampfte nach Vorster[1]) in 24 Stunden 1400 kg Wasser; ein anderer von 4,55 qm Querschnitt 1048 kg Wasser, bei Röstgasen mit 8 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **223**, 411.

Man darf aber sagen, daß eine so hohe Eintrittstemperatur für die Denitrierungsarbeit im Gloverturme durchaus nicht nötig ist. Ich habe an verschiedenen Orten Türme getroffen, denen die Konzentrationsarbeit durch auf den Gaskanal und die Staubkammern gesetzte Pfannen so gut wie ganz abgenommen war, selbstverständlich unter ganz bedeutender Temperaturerniedrigung der Gase, ohne daß die Denitrierung darunter gelitten hätte. In einem speziellen mir bekannten Falle, wo Gase mit nur 90° C in ein ganz kleines „Plattentürmchen" eintraten, aus dem sie mit 60° C austreten, wurde auf dem kurzen Wege von etwa 1 m vier Fünftel der ganzen Denitrierungsarbeit ausgeführt. In diesem Falle kam es gerade darauf an, bei möglichst niedriger Temperatur zu denitrieren, weil das aus Gasreinigungsmasse stammende Röstgas erhebliche Mengen von Ammoniak enthielt, welches bei höherer Temperatur auf die Stickstoffoxyde wirken und sich mit diesen zusammen unter Entwickelung von elementarem Stickstoff zersetzen würde.

In dem Rapport du Jury International (Paris 1891), S. 51 findet sich die Angabe, daß in einer der der Gesellschaft St. Gobain gehörenden Fabriken man sich durch Entnahme von Gas- und Säureproben in verschiedenen Höhen des Gloverturmes davon überzeugt habe, daß die Denitrierung der Nitrose fast augenblicklich vonstatten gehe und 1 m unterhalb des Gasabzugsrohres schon ebenso weit fortgeschritten sei, wie es überhaupt möglich ist. Man wird allerdings diese Beobachtung keineswegs verallgemeinern dürfen; sie kann nur unter ähnlichen, wie den dort vorhandenen Umständen, vielleicht bei großer Verdünnung mit Kammersäure und heißen Gasen, richtig sein. Wenn auch, wie fast immer in analogen Fällen, die Hauptarbeit der Denitrierung gleich in den obersten Schichten des Turmes vor sich geht, so zeigt doch die sonstige allgemeine Erfahrung, daß auch da, wo der Gloverturm gar nicht auf Konzentration, sondern nur auf Denitrierung beansprucht wird, man zu vollständiger Verrichtung letzterer Arbeit eine Tiefe von mehreren Metern braucht.

Als bei Bodes Gloverturme der Prozentgehalt der Röstgase durch einen Unfall längere Zeit auf nur 6 bis 5 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd gesunken war, ergab sich noch vollkommene Denitrierung und immer noch eine Verdampfung von 370 kg Wasser täglich = 1700 kg Säure von 60° Bé. Bode berechnet daraus, daß selbst für Röstung der ärmsten überhaupt in Betracht kommenden Erze der Gloverturm noch immer ein nützlicher Apparat ist.

Hasenclever[1]) berichtet, daß der Gloverturm sich in Kombination mit seinen Plattenöfen gut bewährt habe; dasselbe habe ich in Verbindung mit den sogenannten Malétraschen Etagenöfen in einer ganzen Anzahl von Fabriken gefunden, wobei natürlich Staubkammern vorhanden sein müssen.

In den Fabriken, welche Schwefelsäure aus Rohschwefel machen, findet man den Gloverturm nicht so allgemein, wie in den mit Kies arbeitenden. Der Grund dafür kann nicht eine ungenügende Hitze der Gase sein, wie die Praxis mehrerer großer Fabriken erweist, in denen Glovertürme mit Schwefelöfen ausgezeichnet zusammen arbeiten, und alle sonst bei Schwefelkies gefundenen Vorteile ergeben. Zuweilen behauptet man, daß der höhere Wert der aus Rohschwefel bereiteten gegenüber der Kiessäure durch das aus dem Gloverturme aufgenommene Eisen beeinträchtigt werde; aber dies kann nur

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 506.

bei ungeeignetem Füllungsstoffe geschehen und kann ganz vermieden werden, wenn man die Arbeit des Turmes auf Denitrierung beschränkt und die Verkaufssäure direkt aus den Kammern oder aus Bleipfannen über den Öfen entnimmt. Der wirkliche Grund für die häufig vorkommende Vernachlässigung des Gloverturmes in mit Rohschwefel arbeitenden Fabriken ist der, daß viele dieser Fabriken klein und billig angelegt sind und mit geringer Sachkenntnis betrieben werden, und daß man dort lieber Salpeter und Schwefelsäure verliert, als sich mit Glovertürmen abzumühen. Nach dem 38. Alkali Report (S. 50) wurde noch im Jahre 1901 in Irland eine große Fabrik für Rohschwefelsäure ohne Gloverturm neu errichtet.

In einigen größeren amerikanischen Fabriken, die nur sizilianischen Rohschwefel brennen, fand ich im Jahre 1890 Glovertürme in durchaus zufriedenstellender Weise arbeitend, wobei die Verkaufssäure durch die Hitze der Röstgase von 50 auf 60° Bé konzentriert wurde, ehe die Gase in den Turm eintreten; die Gloversäure wurde nur für den Gay-Lussacturm benutzt, war aber ganz hinreichend nach Menge und Stärke (62° Bé) und noch 126 bis 130° C warm.

In größeren Fabriken, welche mehrere Glovertürme besitzen, ist häufig die Einrichtung getroffen, daß sie auf verschiedene Arten benutzt werden, nämlich teils zur Darstellung von Säure für die Speisung der Gay-Lussactürme, teils für Säure zur Sulfatfabrikation usw. Die für den Gay-Lussac bestimmte Säure sollte so konzentriert als möglich und braucht nicht vollständig denitriert zu sein; man bewirkt dies, indem man nur wenig Kammersäure zugleich mit der Nitrose einlaufen läßt. Auf diesem Wege geht eine große Menge Säure immer nur von einem Turme zum anderen zurück; aber da der Gloverturm viel frische Säure macht, so muß ein Teil derselben anderweitig verwertet werden. Die Säure zur Sulfatfabrikation, zum Verkauf usw. soll dagegen vollständig denitriert sein, braucht aber nicht zu stark zu sein, und es wird zu diesem Zwecke viel Kammersäure mit der Nitrose durch den Turm geschickt.

Bei Verarbeitung von geringhaltigen Gasen, z. B. den von der Röstung von Bleierzen stammenden, wird nach der Aktien-Gesellschaft für Bergbau-, Blei- und Zinkfabrikation (D. R.-P. Nr. 253493) die Denitrierung im Glover durch stärkere Gase aus anderen Quellen, stammend von Zinkblende, Schwefelkies, Kupferkies usw. bewirkt und das entstehende Gemisch von sauren Gasen mit den zu oxydierenden verdünnten schwefligsauren Gasen gemengt.

Spezielle Funktionen des Gloverturmes.

Wir haben schon früher (S. 875) die verschiedenen Funktionen, welche der Gloverturm ausübt, kennen gelernt. Der Zweck, zu dem er ursprünglich konstruiert wurde, die Denitrierung der Nitrose, also die Wiedergewinnung des „Salpeters“ aus dieser und die Zurückerstattung desselben an die Kammern, wird, wie wir im obigen gesehen haben, durch diesen Apparat in vollkommenster Weise, und ohne irgend welche Mühe zu verursachen, erreicht. Man kann den Turm leicht in der Art führen, daß die Bodensäure sogar einen kleinen Überschuß von SO_2 enthält (was übrigens mit einem geringen Rückhalt an N_2O_3 vereinbar ist); auch ist dafür keine sehr hohe Temperatur erforderlich, besonders wenn die Nitrose mit Kammer-

säure verdünnt ist. In manchen Fabriken wird in der Tat die Hitze der Kies- oder Schwefelöfen vorher zur Konzentration von Schwefelsäure benutzt und die Gase gehen erst dann in den Turm, um dort die Denitrierungsarbeit zu verrichten, zugleich mit noch etwas weiterer Konzentration der Säure, worauf sie gehörig abgekühlt in die Kammern eintreten. Dieses Verfahren empfiehlt sich ganz besonders für Fabriken, wo viel Säure verkauft oder bis auf 66° Bé konzentriert wird, für welchen Zweck die Gloverturmsäure zu unrein ist (s. u.). Dieser Fall tritt ferner bei stark arsenhaltigen Erzen ein, wo die Röstgase behufs Entfernung der großen Menge von Flugstaub sehr lange Kanäle zu durchstreichen haben und sich dabei zu stark abkühlen (S. 585 u. 589 ff.).

Daß die Furcht vor einem Verluste an Salpeter im Gloverturme durch Reduktion zu Stickoxydul oder Stickstoff vollständig unbegründet ist, ist früher nachgewiesen worden (S. 747 f.). Weit weniger Salpeter wird jetzt in der Schwefelsäurefabrikation verbraucht, als vor Einführung der Glovertürme, und der Unterschied ist in den meisten Fällen ein so starker gewesen, daß man an der Tatsache als solcher gar nicht zweifeln kann.

Die zweite Hauptfunktion des Gloverturms ist die der Konzentration der Kammersäure, und diese ist innig verknüpft mit zwei weiteren Funktionen: der Abkühlung der Gase und der Lieferung eines Teiles des zum Kammerbetriebe erforderlichen Wasserdampfes. Die konzentrierende Wirkung des Gloverturmes ist zuerst von Vorster[1]) studiert worden; aber seine Schlüsse können nicht als genau angenommen werden, da er das in dem Röstgase enthaltene Schwefeltrioxyd und die in dem Turme selbst gebildete Schwefelsäure außer acht ließ. Diese beiden Quellen sind in der von Scheurer-Kestner[2]) angestellten Untersuchung berücksichtigt worden. Aus seinen Analysen von Pyritofengasen erhellte es, daß diese bis zu 9 Proz., im Durchschnitt aber 3,5 Proz. des Schwefels als SO_3 enthielten. Da schon in der Verbrennungsluft und dem Pyrit genügend Feuchtigkeit zur Hydratierung dieses Schwefeltrioxyds vorhanden ist, so wird es sicher im Gloverturme zurückgehalten. Er zeigt auch den Irrtum in Vorsters Berechnungen, aus denen letzterer folgerte, daß in dem Turme sehr wenig Säure neu gebildet wird, und er setzt dem nicht nur die praktische Erfahrung entgegen, wonach die Einrichtung eines Gloverturmes 10 bis 20 Proz. an Kammerraum erspart, sondern auch einige mit einem wirklichen Gloverturme in Thann im großen durchgeführte Spezialversuche, wobei einige Wochen lang der Überschuß der Säure, welche aus dem Turme herauskam, über die in denselben hineingehende Säure sorgfältig gemessen wurde. Man fand auf diesem Wege, daß der Gloverturm 15,7 bis 16,3 Proz. der gesamten in dem System fabrizierten Säure machte. Hierzu sollte man noch die im Turme verflüchtigte oder mechanisch in die Kammern hinübergerissene Säure rechnen, deren Menge nur teilweise durch Messung des im Verbindungsrohre Verdichteten ermittelt werden konnte; der betreffende Betrag von 2 bis $2^1/_2$ Proz. bringt die Wirkung des Turmes auf 17 bis 19 Proz. von der Gesamtwirkung des Kammersystems. Dieser Schluß wurde durch das Ergebnis längeren Betriebes der Fabrikation vollkommen bestätigt; denn dasselbe Kammersystem, welches früher in 24 Stunden 6 t H_2SO_4 gemacht hatte, produzierte nach Hinzufügung eines Gloverturmes 7,28 t, also 17,5 Proz. mehr als früher.

[1]) Dingl. polyt. Journ. **213**, 413. — [2]) Bull. Soc. Chim. **44**, 98.

Die in dem Gloverturme wahrgenommene Konzentration der Säure ist mithin großenteils nicht allein auf die Verflüchtigung von Wasser zurückzuführen, welche allerdings in erheblichem Maßstabe stattfindet, sondern auch auf die Bildung von viel neuer Schwefelsäure, welche sich in der zur Berieselung verwendeten Säure auflöst und deren Stärke erhöht, sowie auch auf die Zurückhaltung von Schwefelsäureanhydrid aus den Röstgasen.

In einem schon mehrfach erwähnten Aufsatze[1]) hat Sorel versucht, die Funktion eines Gloverturmes, soweit sie die Neubildung von Schwefelsäure betrifft, durch eingehende Rechnungen zu verfolgen. Wir lassen den größten Teil derselben fort, da er gleich anfangs mehrere erhebliche Rechnungsirrtümer begeht, welche seine Zahlen teilweise um ihren vier- bis fünffachen Betrag abändern. Dies gilt besonders von Sorels Berechnung, wie vielmal die Salpetergase während ihres Durchganges durch den Turm in Reaktion treten, und von der durch diese Reaktion in Anspruch genommenen Zeit; wir werden dies daher durch eine neue Rechnung auf Grundlage der im nächsten Kapitel angeführten Zahlen ersetzen, welche die dem Turme in einer oder der anderen Form in gut geleiteten Fabriken wirklich zugeführte Menge von Salpeter anzeigen. Wir werden dort finden, daß für je 100 Tle. in 24 Stunden verbranntem Schwefel die Kammern das Äquivalent von 10,25 Tln. käuflichen Chilisalpeters empfangen, wovon $^5/_7$ = 7,32 Tle. in Form von Nitrose und $^2/_7$ = 2,93 Tle. in der von frischer Salpetersäure. Diese würden bei Reduktion zu Stickoxyd für je 1000 kg verbranntem Schwefel die folgenden Mengen Sauerstoff abgeben:

73,2 kg 96proz. Salpeter in Form von Nitrose gibt ab

$$\frac{73{,}2 \times 8 \times 0{,}96}{85} = 6{,}61 \text{ kg Sauerstoff},$$

29,3 kg Salpeter in Form von frisch zugeführter Salpetersäure gibt

$$\frac{29{,}3 \times 24 \times 0{,}96}{85} = 7{,}94 \text{ kg Sauerstoff},$$

zusammen 14,55 kg Sauerstoff.

Nun oxydieren 16 Tle. Sauerstoff je 32 Tle. Schwefel, welcher in Form von SO_2 in den Turm eintritt, zu H_2SO_4. Daher würden die obigen 1455 kg Salpeter-Sauerstoff Schwefelsäure aus 29,1 kg Schwefel erzeugen, wenn dieser Sauerstoff nur einmal wirkte. In Wahrheit werden aber in dem Turme bis zu 250 von den gesamten 1000 kg Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, allerdings einschließlich des von den Pyritöfen fertig herkommenden SO_3; aber da aus dieser Quelle durchschnittlich nur 3,5 SO_2 auf 100 S kommen (vgl. a. v. S.), so dürfen wir sicher annehmen, daß in dem Turme wirklich 200 kg SO_2 vorhandener Schwefel weiter oxydiert werden, daß also 200 — 29,1 = 170,9 kg Schwefel durch erneuerte Wirkung der Salpetergase oxydiert werden müssen. Wenn wir ferner bedenken, daß die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert wird und daß dieses bei den weiteren Reaktionen nur den der salpetrigen Säure entsprechenden Sauerstoff auf SO_2 überträgt, so sehen wir, daß der durch jede einzelne Wirkung der vorhandenen Salpetergase übertragbare Sauerstoff nur 6,61 × 2,21 = 8,82 kg, gleichwertig mit der Bildung

[1]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1889, S. 275.

von Schwefelsäure aus 17,64 kg Schwefel, ausmacht. Demnach müssen im Gloverturm $\frac{170,9}{17,64}$ oder rund zehn aufeinander folgende Sauerstoffübertragungen auf SO_2 nach der ersten Wirkung des eingeführten Salpeters, zusammen also elf, stattgefunden haben.

Wir können auch die für jede solche Übertragung beanspruchte Zeit berechnen. Der Kubikinhalt eines gewöhnlichen Gloverturmes innerhalb der Füllung von den Rosten bis zur Decke schwankt von 5 bis höchstens 9,5 cbm für jede in 24 Stunden verbrannte Tonne Schwefel. Nehmen wir, was sehr häufig vorkommt, den Innenraum = 6 cbm pro Tonne Schwefel an und ziehen wir davon 50 Proz. für die Füllung mit Kieseln, Ziegeln u. dgl. ab (was aber zu wenig ist); nehmen wir ferner an, daß die Denitrierung in der halben Höhe des Turmes schon so gut wie beendigt ist (was eine durchaus zulässige Annahme ist), so bekommen wir den Betrag von $\frac{6}{4} = 1,5$ cbm als den leeren Raum, in dem die säurebildenden Reaktionen eintreten. Nun beträgt das Volum der durch die Verbrennung von 1000 kg Kiesschwefel bei normalem Betriebe erzeugten Röstgase, wie S. 603 gezeigt worden ist, etwa 8144 cbm, berechnet für 0° und 760 mm. Hiervon müssen wir die durch die Bildung von H_2SO_4 etwa bis zur Mitte der Denitrierungszone verbrauchten Gase abziehen, nämlich $^1/_{10}$ der Gesamt-SO_2 = 70 cbm und die entsprechende Menge Sauerstoff = 35 cbm, was 8039 cbm, oder rund 8000 cbm Gas von 0° und 760 mm Druck übrig läßt. Da die Durchschnittstemperatur der denitrierenden Zone etwa 90° beträgt, so nimmt obige Menge Gas in Wirklichkeit einen Raum von etwa 10637 cbm oder $\frac{10700}{1,5} = 7091$ mal den Raum der aktiv denitrierenden Zone des Gloverturmes ein, und mithin beträgt der Aufenthalt der Gase in diesem Raume $\frac{24 \times 60 \times 60}{7091}$ oder fast genau 12 Sekunden. Wir haben aber gesehen, daß in dem Turme elf verschiedene Wirkungen der Salpetergase auf die SO_2 aufeinander folgen; daher kann jede solche Wirkung, bestehend nach der alten Theorie aus einer Oxydation und einer Reduktion, oder nach der im nächsten Kapitel zu entwickelnden neueren Theorie aus der Bildung und Spaltung von Nitrosylschwefelsäure, nicht viel über eine Sekunde Zeit beanspruchen.

Wir können aus den festgestellten Tatsachen noch einen anderen Schluß ziehen. Der gewöhnlich angewendete Kammerraum beträgt 1,2 cbm für jedes in 24 Stunden verbrannte Kilogramm Schwefel, oder 1200 cbm für 1000 kg Schwefel. Von diesen wird $^1/_5 = 200$ kg im Gloverturme zu Schwefelsäure oxydiert, was 800 kg für die Kammern übrig läßt. Dies bedeutet, daß 1,5 cbm „wirksamer" Gloverturmraum (d. h. der Raum innerhalb des Futters vom Rost bis zur Oberseite der Füllung) Säure aus 200 kg Schwefel macht, also 1000 kg S auf 7,5 cbm wirksamem Gloverturmraum, während die 1200 cbm Kammerraum nur Säure aus 800 kg Schwefel machen, also 1000 kg Schwefel 1500 kg Kubikmeter Kammerraum beanspruchen. In anderen Worten: Die Denitrierungszone des Gloverturmes macht also 200mal soviel Säure als ein gleicher Kubus Kammerraum. Nehmen wir den geringsten in den meisten deutschen und englischen Fabriken gestatteten Kammerraum, nämlich 1 cbm pro Kilogramm Schwefel, so wird

in der Kammer 800 kg Schwefel auf 1000 cbm, also 1000 kg Schwefel auf 1250 cbm in Schwefelsäure umgewandelt, was etwa $^1/_{170}$ von der Wirksamkeit des Gloverturmes ausmacht[1]).

Raschig[2]) bestätigt meine Schätzung des Anteiles des Glovers an der Produktion von Schwefelsäure und zitiert ähnliche, von Quincke in Leverkusen erhaltene Resultate.

Man wird jetzt besser verstehen, warum ich empfehle, einen großen Teil des Kammerraumes durch Apparate zu ersetzen, welche in ähnlich energischer Weise wie Glovertürme arbeiten, nämlich die „Plattentürme" (S. 693 ff.).

Diese enorme Wirkung des Gloverturmes ist erklärlich durch die Annahme, daß das im unteren Teile der Denitrierungszone nach der Gleichung:

$$2\,SO_5NH + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,SO_4H_2 + 2\,NO$$

frei werdende Stickoxyd in dem oberen Teile derselben wieder durch die Reaktion:

$$2\,NO + 2\,SO_2 + H_2O + 3\,O = 2\,SO_5NH$$

fixiert wird; die auf diesem Wege neugebildete Nitrosylschwefelsäure wird beim Herabtropfen in die unteren Regionen wieder denitriert, Stickoxyd wird wieder frei, und indem es so wie ein Weberschiffchen als „Pseudokatalysator" unaufhörlich hin und zurück fliegt, überträgt es fortwährend und schnell Sauerstoff auf das im Röstgase ankommende Schwefeldioxyd. Diese, natürlich in den Kammern ebenso vor sich gehende Wirkung wird im Gloverturme außerordentlich befördert durch die fortwährende Mischung der Gase und ihr fortwährendes Anprallen gegen mit Nitrose benetzte Oberflächen. Die große, durch die chemischen Reaktionen freiwerdende Wärme kann keine bedeutende Temperaturerhöhung bewirken, da diese Wärme zur Verdampfung von Wasser aus der heruntertropfenden Säure verwendet wird, wobei die Säure, wie früher erwähnt, sich konzentriert.

Die Folgerung, daß man ja die Bleikammern ganz fortlassen könne und statt derselben nur einen hinreichend großen Gloverturm anzuwenden brauche, läßt sich nicht ziehen. Wenn der Turm zu hoch ist und sein Oberteil zu kalt gehalten wird (was aus dem ersteren folgt), so wird darin weit weniger als die oben herausgerechnete Menge von Arbeit geleistet werden. In diesem Falle wird viel von dem unten erzeugten Wasserdampfe weiter oben sich verdichten; dies wird die Denitrierung schon ganz oben befördern, und das hier freiwerdende Stickoxyd wird gleich in die Kammer hinübergeführt werden, ohne die oben beschriebene vielfache Arbeit zu verrichten. Die Erfahrung hat in der Tat schon längst gezeigt, daß die Glovertürme eine gewisse Höhe (6 bis 7,5 m) nicht überschreiten sollten, um die bestmögliche Arbeitsleistung, sowohl in bezug auf Verdampfung als auf Neubildung von Säure, zu tun. Aber Sorel geht nach meiner Meinung viel zu weit, wenn er rät, die Glovertürme so heiß wie möglich zu halten und sie mit möglichst konzentrierter Säure zu speisen. Er beachtet dabei nur eine, und zwar die entschieden minder wichtige Seite des Gegenstandes, daß man nämlich im Gloverturme eine möglichst große Säureproduktion durch langes Zurückhalten der Salpetergase erreichen solle. Dabei vernachlässigt er aber zwei andere, weit wichtigere Rücksichten: erstens, daß nämlich bei der von ihm vorgeschlagenen Betriebsweise die Denitrierungs-

[1]) Diese Berechnungen sind richtiger, als die von mir in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 388, auf Grundlage von Sorels zum Teil zweifelhaften Angaben und irrigen Rechnungen angestellten. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1183.

arbeit bedeutend geschädigt und mithin die unten ablaufende Säure viel Salpeter wegführen wird; zweitens, daß durch die große Hitze und die starke Konzentration der Säure die Lebensdauer des Turmes sehr abgekürzt wird. Sorels Vorschlag beeinträchtigt sowohl die vollständige Denitrierung der Nitrose, als auch die Aufgabe des Gloverturmes, die Säure gerade auf die für so viele Zwecke passendste Stärke von 60 bis 62° Bé zu bringen, nur um etwas mehr Schwefeldioxyd durch die Kammern hindurch zu bringen, als sie sonst bewältigen könnten; aber dieses Ergebnis scheint durch die eben erwähnten Schattenseiten zu teuer erkauft zu werden.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 206877) kühlt die Gase im mittleren Teile des Turmes durch an dieser Stelle eingerichtete Kühlröhren ab, ohne gleichzeitig die herablaufende Säure abzukühlen.

Zwei Nachteile gibt es freilich bei Anwendung des Gloverturmes, von denen der eine nur vorübergehend, der andere aber bleibend ist. Die zur Füllung des Gay-Lussac- und zum Teil des Gloverturmes benutzten Koks teilen namentlich zu Anfang der Säure eine braune Farbe durch organische Substanzen mit, welche für ihre technische Anwendung fast ganz unwesentlich ist, aber ihrer Verkäuflichkeit schadet. Nach einiger Zeit verschwindet dies aber, und die aus dem Gloverturme ablaufende starke Säure ist dann völlig wasserhell und wird wegen ihrer stark lichtbrechenden, öligen Beschaffenheit von den Arbeitern in England mit „Gin" (Trinkbranntwein) verglichen.

Bleibend dagegen ist die Verunreinigung mit Eisen, welche etwas stärker ist, als bei der aus demselben Kies in gewöhnlichen Kammern erzeugten Schwefelsäure, gerade darum, weil der Turm zugleich als Flugstaubaufhalter dient. Nach Hasenclever[1]) enthielt seine Gloverturmsäure 0,05 Proz. Eisen.

Außer Eisen enthält die Gloverturmsäure oft erhebliche Mengen von Tonerde, im Verhältnis zu der größeren oder geringeren Angreifbarkeit des zur Fütterung und Füllung verwendeten Materials; selbstverständlich auch Arsen.

Die im Turme angesammelte Menge von Flugstaub und der daselbst gebildeten Sulfate von Eisen und Tonerde sind oft so bedeutend, daß man den Turm nicht längere Zeit betreiben kann, ohne ihn hin und wieder durch einen starken Strahl Wasser auszuspülen. Aber auf die Länge reicht dies nicht hin; die Zwischenräume verstopfen sich durch harte Krusten, und der Turm muß der unangenehmen und kostspieligen Operation einer Neufüllung unterworfen werden. Es bezahlt sich daher, ein möglichst wenig angreifbares Material zu seiner Fütterung und Füllung zu verwenden.

Um die Röstgase in den Glover bei möglichst hoher Temperatur eintreten zu lassen, verwenden Hartmann und Benker (Franz. Pat. 196703) eine verhältnismäßig kleine Staubkammer, in der ein von Ziegelbrocken, Bimsstein u. dgl. überschütteter Rost sich befindet, durch den die Röstgase von oben nach unten durchstreichen müssen. Wenn das Reinigungsmaterial unbrauchbar geworden ist, so wird es durch eine Öffnung unter dem Roste entfernt, die mit einem Schieber versehen ist, ohne den Prozeß zu unterbrechen.

Die United Alkali Company (Engl. Pat. 1746 von 1907) bringt für denselben Zweck in dem zu dem Glover führenden Gaskanale elektrisch ge-

[1]) Berl. Ber. 1872, S. 506.

ladene Platten an, die den Flugstaub und andere Verunreinigungen zurückhalten und die von Zeit zu Zeit entfernt werden.

Wo man die Gloverturmsäure, abgesehen von der Bedienung des Gay-Lussacturmes, nur zur Darstellung von Sulfat, Superphosphat und für viele andere Zwecke gebraucht, sind ihre Verunreinigungen nicht schädlich. Aber man kann diese Säure nicht für solche Zwecke verwenden, bei denen jene Verunreinigungen im Wege sein würden, und im besonderen nicht für die weitere Konzentration der Säure in Glas- oder Platinretorten, weil sich dann harte, fest anhaftende Krusten von Ferrisulfat bilden. Selbst dann braucht man auf die Anwendung des Gloverturmes keineswegs zu verzichten, aber man muß ihn entweder nur als Denitrierungsapparat behandeln, indem man die Hitze der Gase schon vorher zur Konzentration der Säure verwendet (vgl. S. 908 und 9. Kapitel); oder aber man muß die zur Fabrikation von 66grädiger Säure und für analoge Zwecke bestimmte Säure aus der ersten Kammer direkt entnehmen, ohne sie durch den Gloverturm durchgehen zu lassen. Übrigens können einige der neueren Schwefelsäure-Konzentrationsapparate auch die Gloverturmsäure verarbeiten, wie wir im 9. Kapitel sehen werden.

Bei Glovertürmen nach der Konstruktion von Herreshoff (S. 882), wo nur Quarz zur Auskleidung und Füllung angewendet wird, kommt keine Tonerde in die Gloversäure, aber doch das Eisen und Arsen aus dem Flugstaub, so daß der Unterschied gegenüber anderen Türmen in bezug auf die in den Platinblasen sich bildenden Krusten nicht bedeutend sein kann.

Eine interessante Anwendung des Gloverturmes ist die zur Verwertung der in der Nitroglycerin- und Nitrobenzolrückstandsäure enthaltenen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen; man macht diese in der chemischen Fabrik in Schönebeck und an vielen anderen Orten dadurch nutzbar, daß man diese Säure im Gloverturme herabfließen läßt und dadurch denitriert.

Denitrierung auf anderen Wegen.

Der Vorschlag von Garroway (Engl. Pat. 1673 von 1883), die Denitrierung und Konzentration der Säure ohne einen Gloverturm mittels Tonschalen zu bewirken, welche in dem Gaskanale zwischen den Pyritöfen und der ersten Kammer aufgestellt werden, bietet sehr wenig Aussicht auf Erfolg in bezug auf irgend vollständige Denitrierung, während dies eher von der Konzentration der Säure gelten wird, wie das im 9. Kapitel zu beschreibende Verfahren von Zanner zeigt.

Windus (Engl. Pat. 367 von 1882) will die Nitrose, statt im Gloverturme, in den Kammern selbst dadurch denitrieren, daß man sie in Bewegung versetzt und die Entwickelung der Gase durch Luftverdünnung befördert. Die Bewegung soll auf mechanischem Wege oder dadurch bewirkt werden, daß man die Säure in dünnen Strahlen in die Bodensäure einfallen läßt. Es ist unnötig, zu bemerken, daß es unmöglich ist, auf diesem Wege eine genügende Denitrierung zu bewirken.

Die Norske Akt. f. Elektrokemisk Ind. and Halvorsen (Franz. Pat. 363157) lösen nitrose Schwefelsäure in einem Überschusse von starker Schwefelsäure und setzen etwas Wasser und ein Oxydationsmittel, wie MnO_2, PbO_2, CrO_3 oder ein chromsaures Salz zu. Das Produkt wird in Eisen-

retorten destilliert, wobei Salpetersäure übergeht, und der Rückstand wird der Elektrolyse unterworfen, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O = 2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2.$$

Salessky (D. R.-P. Nr. 232570; Franz. Pat. 419609; Engl. Pat. 20131 von 1910; Schweiz. Pat. 52712) behauptet, daß der Denitrierungsprozeß im Gloverturme durch die Gegenwart von Schwefeldioxyd in den Gasen nicht gefördert, sondern eher geschädigt wird, weil dann die Reduktion bis zu Stickoxydul gehen kann. Er denitriert daher nur mit vorher auf 200° erhitzter Luft, die mittels eines kleinen Ventilators in den Glover eingeblasen wird. In diesem Falle erhält der Glover nicht die Gase von den Kiesöfen und wird mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure gespeist. Sein Engl. Pat. 20131 von 1910 schreibt vor, die Stickstoffoxyde, ehe sie in die Kammern gelangen, mit Luft bis zu dem Grade zu mischen, daß sie so vollkommen wie möglich in Stickstoffperoxyd umgewandelt werden.

Parent (Franz. Pat. 449035) führt kalte salpetrigsäurehaltige Säure aus der letzten Kammer oder dem Gay-Lussacturm kontinuierlich durch Zerstäuber in der ersten Kammer oder in kleine, nicht mit Füllkörpern ausgesetzte Türme zwischen den Kammern ein. Man soll hierdurch konzentriertere Kammersäure, bessere Gaszirkulation, geringeren Salpetersäureverbrauch und vermehrte Säureproduktion erzielen.

Bithell und Beck (Engl. Pat. 28743 von 1913) verwenden statt des Gloverturms eine Säule, bestehend aus übereinander angeordneten Einzelkammern, in welche die Kiesofengase durch mit einer Kappe bedeckte Röhren am Boden eintreten, während die zu denitrierende Säure von oben herabfließt.

Siebentes Kapitel.

Der Betrieb der Bleikammern.

Inbetriebsetzung der Kammern.

Bedeckung des Kammerbodens mit Säure. Um ein Kammersystem in Betrieb zu setzen, muß zunächst der Boden der Kammern mit Flüssigkeit bedeckt sein. Unbedingt notwendig ist dies bei allen den Kammern mit „Schiff", bei denen die Seitenwände nicht mit dem Boden verlötet sind, sondern in dessen Aufstand lose hineinhängen, da hier ein hydraulischer Verschluß erforderlich ist, um die Gase innerhalb der Kammer zurückzuhalten. Man braucht aber nur so viel Flüssigkeit, daß die Seitenwände eben eintauchen; denn da beim Warmwerden der Kammer sich das Blei doch ausdehnt, und da zweitens die Flüssigkeit am Boden durch Kondensation fortwährend zunimmt, so wird der hydraulische Verschluß immer besser. Freilich wird man, aus später zu entwickelnden Gründen, es vorziehen, schon von vornherein die Säureschicht am Boden so tief zu machen, als es die zur Verfügung stehende Säure erlauben will. Nur im alleräußersten Notfalle sollte man Wasser oder ganz schwache Säure zum Verschluß des Kammerbodens nehmen, und lieber mit ziemlichen Kosten Säure von anderen Fabriken ankaufen, um die Anwendung von Wasser oder ganz schwacher Säure zu vermeiden. Das Richtige, wenn man es tun kann, ist es, die Bodensäure gleich von vornherein mindestens 45° Bé stark zu nehmen. Kann man dies nicht, so muß man wenigstens dieser Stärke so nahe zu kommen suchen, wie möglich. Der Grund, warum man es vermeiden muß, einen Kammerprozeß mit Wasser oder sehr schwacher Säure anzufangen, ist der, daß in diesem Falle die dampfförmig in die Kammer tretende Salpetersäure sich in der Bodenflüssigkeit auflöst und nun das Blei rasch angreift. Ja, selbst wenn alle Salpetersäure schon durch schweflige Säure zersetzt wäre, so würde doch die Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Säure auf dem Kammerboden die Bildung von Salpetersäure aus den niedrigeren Stickstoffoxyden (N_2O_4, N_2O_3 und NO) neu hervorrufen und andererseits zur Entstehung von Stickoxydul führen; auf beiden Wegen würde viel Salpeter verloren gehen und der Kammerprozeß ganz unregelmäßig werden. Abgesehen von alledem führt die Einleitung des Kammerprozesses mit Wasser statt Säure dahin, daß man anfangs große Verluste erleidet, weil der Schwefelsäurebildungsprozeß nur dann gut vonstatten geht, wenn am Boden der Kammer sich eine reichliche Menge von ziemlich starker Säure befindet, was später noch näher besprochen werden soll. Eher als eine Kammer mit Wasser zu beschicken, geht es an,

im Falle ihre Seiten an den Boden angelötet sind, wo also ein hydraulischer Verschluß fortfällt, sie ohne Bodenflüssigkeit in Gang zu setzen, obwohl man eine Schicht von etwa 10 cm Säure auf dem Boden auch solcher geschlossener Kammern vorzieht.

Angenommen, man habe die Kammer mit Säure wie oben angegeben beschickt und die Schwefelöfen bzw. Kiesöfen so weit angewärmt, daß sie ihrerseits mit Schwefel oder Schwefelkies beschickt werden können, so stellt man die Verbindung zwischen ihnen und den Kammern her und läßt die Röstgase in die letzteren eintreten. Man gibt natürlich hinreichenden Zug und läßt auch sofort Salpetersäure zutreten; dagegen gibt man anfangs keinen Wasserdampf, um die Bodensäure nicht zu verdünnen. Die Salpetersäure wird natürlich in derselben Weise wie im späteren Prozesse zugeführt, also entweder als Dampf oder in flüssiger Form, und zwar gibt man davon anfänglich sehr viel mehr, drei- oder viermal mehr, als man später nötig hat, da man ja in den Kammern erst einen Vorrat von Salpetergas anhäufen muß, welcher später nur in dem Maße erneuert zu werden braucht, wie Verluste eintreten. Man kann dabei die flüssige Salpetersäure viel schneller als die dampfförmige einführen, da man bei der letzteren an die Menge gebunden ist, die durch die Hitze der Röstgase in dem Salpeterofen verdampft werden kann; aber man darf die Schnelligkeit der Einführung auch bei der flüssigen Salpetersäure nicht übertreiben, weil man sie sonst nicht genügend vergasen kann und sie noch teilweise unzersetzt am Boden anlangt. Man wird mit etwa 12 bis 15 Tln. Salpeter (oder entsprechend Salpetersäure) auf 100 Schwefel anfangen und dies fortsetzen, bis man in der letzten Kammer deutliche Gelbfärbung bemerkt; dann geht man allmählich herunter, bis man bei dem richtigen Verhältnisse ankommt.

Mac Culloch berichtet[1]), daß er seine Kammern in der Art in Gang setzt, daß er Wasserdampf und Salpetergase aus der Kochtrommel (s. später) fünf oder sechs Stunden einleite, ehe er die Gase aus den Kiesbrennern zulasse, und daß dann sofort die Kammer anfange, gut zu arbeiten und einmal schon in 12 Stunden Säure von 1,65 an den Tropfröhren gezeigt habe. Dies mag wohl so sein, aber Mac Culloch hat, um etwas Zeit und vielleicht auch etwas Salpeter zu sparen, der Dauer seiner neuen Kammern gewiß von vornherein einen großen Stoß gegeben, indem er ihnen fünf oder sechs Stunden nur Dampf und Salpetergas gab, wobei eine Menge Salpetersäure sich kondensieren mußte, und was er ferner an den Tropfröhren gewinnt, das verliert er wieder durch die vorgängige Verdünnung der Bodensäure. Sein Verfahren wird denn auch von seinen Kollegen durchaus nicht gebilligt.

Sobald man durch die Tropfröhren (Säuretische) oder Probestöpsel sich davon überzeugt, daß sich schon Schwefelsäure in der Kammer bildet, gibt man Wasserdampf (gewöhnlich am zweiten Tage), aber anfangs mit ganz besonderer Vorsicht. Dann sind alle Faktoren der Schwefelsäurebildung im Gange und es gelten nun alle dieselben Regeln, wie für den gewöhnlichen Betrieb. Wenn alles in Ordnung ist und man reichlich Salpeter einführt (der bei Anwendung eines Gay-Lussacturmes gar nicht verloren geht), so kann eine Kammer schon am vierten, selbst am dritten Tage nach ihrer Ingangsetzung in ganz regelmäßigem Gange sein.

[1]) Chem. News **27**, 136.

Wir wollen gleich hier den entgegengesetzten Fall behandeln, daß der Betrieb eines Kammersystems behufs Reparaturen u. dgl. unterbrochen werden muß. Es kommt vor, daß dies nur einen oder zwei Tage dauern soll, worauf natürlich der regelmäße Gang so schnell wie möglich und ohne zu großen Verlust an Salpeter wieder eintreten soll. Wenn man die nötigen Vorsichtsmaßregeln außer acht läßt, so kann hierbei so viel Salpetersäure erzeugt werden, daß das Kammerblei sehr leidet. Wir verfahren daher wie folgt. Zuerst stellt man die Beschickung der Kiesöfen ein, indem man gleichzeitig alle Öffnungen derselben dicht verschließt. Hierauf wird die Zufuhr von Salpetersäure abgestellt, der Wasserdampf aber noch einströmen gelassen, so lange das Gas in der letzten Kammer noch irgend welchen Druck nach außen zeigt. Wenn dies aufgehört hat und im Gegenteil etwas Saugung eintritt, so schließt man das Ausgangsregister und läßt an irgend welchem Wasserverschluß, Mannloch u. dgl. Luft eintreten, damit die Kammerwände nicht durch den äußeren Luftdruck einwärts gedrückt werden. Selbst jetzt wird noch viel Säure gebildet, wie die Tropftische zeigen; wenn die Tropfsäure auf 48° Bé sinkt, sollte man den Wasserdampf abstellen, und wenn gar keine Tropfsäure mehr kommt, alle Öffnungen verschließen. Wenn innerhalb dreier Tage nach der Abstellung die Kiesöfen wieder in Gang kommen sollen, so braucht man nur tüchtig Salpetersäure aufzugeben, um die Kammer wieder in Ordnung zu bringen; die Regulierung des Wasserdampfes muß aber mit derselben Sorgfalt geschehen, als wenn man ein Kammersystem neu in Betrieb setzt.

Zufuhr von Luft (Zug).

Das Ziel eines regelmäßigen Kammerganges ist selbstverständlich folgendes: aus der gegebenen Menge Schwefel, in Form von Rohschwefel, Pyrit u. s. f., die größtmögliche Menge Schwefelsäure zu erzeugen, und zwar mit dem kleinstmöglichen Aufwande an Salpeter. Man kann auch gleich hinzusetzen, als weniger maßgebend, aber immerhin wichtig: Die Kammersäure schon an sich so stark zu machen, als es mit den ersten beiden angeführten Bedingungen und mit Schonung der Bleikammern vereinbar ist. Um nun obiges Ziel zu erreichen, muß die Aufmerksamkeit des Betriebsführes auf eine große Anzahl von Punkten gerichtet sein. Einige davon sind schon früher ausführlich besprochen worden und sollen hier nur kurz erwähnt werden; die anderen bedürfen ausführlicherer Besprechung.

Vollständiges Verbrennen des schwefelhaltigen Materials. Bei Rohschwefel ist dies fast selbstverständlich; bei Pyrit und Blende erheischt es doch große Sorgfalt. Siehe darüber oben S. 478, 487, 500, 506, 538, 551 usw.

Richtige Zusammensetzung der Röstgase. Auch darüber ist oben im 4. Kapitel das Nötige gesagt worden, und soll nur so viel hier wiederholt werden, daß bei Schwefel oder gutem Kies oder Blende die richtige Zusammensetzung der Röstgase so gut wie ganz von richtiger Regulierung des Zuges abhängig ist; auf S. 487 ff. ist dieses näher erörtert worden. Es ist auf S. 489 schon erwähnt, wie man, abgesehen von der chemischen Analyse der Röstgase, schon aus praktischen Anzeichen in den Kiesöfen beurteilen kann, ob der Zug gerade richtig ist. Aber auch bei den Kammern selbst muß man darauf achten (S. 773 ff.) und kann sich oberflächlich schon durch Öffnen der Glocken über den kleinen Mannlöchern oder der Tonstöpsel stets

davon überzeugen, wie es in ihnen mit dem Zuge steht; weit vorzuziehen sind natürlich wirkliche Zugmesser, S. 795 ff. Im allgemeinen kann man folgende Regeln als ungefähre Anleitung aufstellen:

Bei einem Dreikammersystem soll in der ersten Kammer Druck von innen nach außen herrschen, also das Gas beim Öffnen eines Stöpsels usw. mit Gewalt herausströmen. In der mittleren Kammer sollen die Gase mit der äußeren Luft ziemlich im Gleichgewicht stehen; doch soll immer noch eher etwas Druck nach außen stattfinden, keinesfalls Saugung nach innen. In der letzten Kammer endlich darf schon eine, aber nur ganz schwache Saugung nach innen stattfinden, und erst hinter derselben, in dem Abzugsrohre, aber vor dem Zugregulator, muß die Saugung schon ganz deutlich sein; jedoch lassen manche Fabriken, z. B. die Rhenania (Auskunft von 1902), mit bestem Erfolge selbst die letzte Kammer noch mit Druck gehen und geben erst hinter dem Gay-Lussacturm Saugung. Knapp braucht den treffenden Vergleich, daß das Kammersystem einem von einem Fluß durchströmten See gleicht; die Geschwindigkeit der Strömung, wie sie an der Mündung herrscht, verliert sich im Inneren des weiten Beckens bis zum Nicht-mehr-wahrnehmbaren, tritt aber beim Ausfluß in dem engen Abzugsrohre wieder in der ursprünglichen Stärke auf. Nach Payens Précis de chim. industr. **1**, 318 (1877) beträgt die Geschwindigkeit der Gase in der Kammer nur 0,20 bis 0,25 m pro Minute. Man vergleiche auch die S. 709 und 710 angeführten Zugmessungen von Niedenführ.

Im allgemeinen kann man behaupten: der Zug in dem Systeme muß genügend sein, um richtigen Gang der Öfen und richtige Zusammensetzung der Gase zu erlangen, aber nicht höher. Man sollte dies nicht nur nach praktischen Anzeichen, sondern an der Hand der Gasanalyse beurteilen und man kann deshalb das oben Gesagte in die viel präzisere Formel fassen: man arbeite mit so viel Zug, daß man sich in den Röstgasen von Schwefel einem Gehalte von 11 Prozent, in denen von Pyrit einem solchen von $8^1/_2$ Proz. Schwefeldioxyd so weit annähert, als es die Verhältnisse gestatten, und daß man in den am Ende des Systems entweichenden Gasen noch 5 bis 6 Proz. Sauerstoff vorfindet.

Es gehört daher unbedingt zur Kontrolle des Kammerbetriebes, den Zug durch Untersuchung der Austrittsgase auf ihren Sauerstoffgehalt zu untersuchen, wie dies später genauer beschrieben werden wird. Aber man kann nicht sagen, daß man darüber schon einig wäre, welcher bestimmte Sauerstoffgehalt im Austrittsgase vorgeschrieben werden solle. Man stimmt nur in dem Punkte unbedingt überein, daß ein gewisser Überschuß von Luft über die theoretische Menge in den Kammern erforderlich ist, um die Regeneration des Stickoxydes zu salpetriger Säure usw. zu befördern und zu beschleunigen. Bode[1]) nimmt bei Schwefelkies 6 Vol.-Proz. freien Sauerstoffs in den am Ende des Systems abziehenden Kammergasen als ein Minimum an und gibt an, daß er bei 8 Proz. freien Sauerstoffs in den Austrittsgasen im Ausbringen ebensogut, im Salpeterverbrauch eher noch etwas besser gearbeitet habe, als bei 6 Vol.-Proz. Nach Hasenclever[2]) hat Gerstenhöfer zuerst, nämlich 1866, die theoretisch beste Zusammensetzung der Röstgase berechnet, aber allerdings nur privatim einigen Fabriken mitgeteilt.

[1]) Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 15. — [2]) Hofmanns Bericht, **1**, 170.

Seine Zahlen, die von den S. 600 ff. gegebenen nicht sehr abweichen, sind für Verbrennung von Schwefel:

10,65	Vol.-Proz.	Schwefeldioxyd,
10,35	„	Sauerstoff,
70,00	„	Stickstoff,

und für Röstung von Schwefelkies:

8,80	Vol.-Proz.	Schwefeldioxyd,
9,60	„	Sauerstoff,
81,60	„	Stickstoff.

Auch Scheurer-Kestner nimmt den Gehalt der austretenden Gase = 6 Vol.-Proz. Sauerstoff an, was mit Gerstenhöfers Rechnung übereinstimmt. Er hat übrigens bewiesen (S. 607), daß der Sauerstoffgehalt der Röstgase erheblich kleiner als nach jener Berechnung ist, augenscheinlich durch Bildung von Schwefeltrioxyd.

Dem stehen freilich einige andere Ansichten gegenüber. Vogt z. B. behauptet[1]), daß man nur 3 bis 4 Vol.-Proz. Sauerstoff, keinesfalls über 5, im entweichenden Kammergase haben soll; über 5 Proz. Sauerstoff sei es schon „ganz schlechte Arbeit". Ich habe ähnliches von anderen Praktikern gehört, aber die Mehrzahl derselben stimmt wohl mit diesem Urteile nicht überein. Das andere Extrem fand sich früher in den Tennantschen Fabriken, wo man die beste Arbeit, d. h. das größte Ausbringen an Schwefelsäure mit 10 Proz. Sauerstoff im Austrittsgase erreichen wollte, freilich bei etwas größerem Verbrauche von Salpeter, als wenn man bei 5 bis 6 Proz. Sauerstoff arbeitete (4 Proz. NO_3Na auf den beschickten Schwefel, statt 3 Proz.) Benachbarte Fabriken, welche unter ganz ähnlichen Umständen mit demselben Pyrit arbeiteten, ließen nur 5 oder 6 Proz. Sauerstoff zu, und auch bei Tennants scheint man von obigem längst zurückgekommen zu sein.

Wenn es auch feststeht, daß ein gewisser Sauerstoffüberschuß, trotzdem seine Gegenwart das Gasvolumen erhöht, dafür die Reaktionen in den Kammern günstig beeinflußt, was uns nach den neueren theoretischen Ansichten als selbstverständlich erscheint, so steht es andererseits mindestens ebenso fest, daß ein zu großer Luftüberschuß das Ausbringen wesentlich verringert und den Salpeterverbrauch ungemein steigert. Man erinnere sich z. B. an das über die ersten Versuche von Olivier und Perret mit Pyrit Gesagte (oben S. 493).

Nach meinen Ermittelungen steht heute die Sache so, daß man in Deutschland wohl im Minimum mit 4 Proz., im Maximum mit 8 Proz. Sauerstoff im Austrittsgase arbeitet, in Frankreich eher darunter (3 bis 4 Proz.), in England öfters darüber (7 bis 8 Proz.). Ich habe mich schon oben für einen Mittelwert von 5 bis 6 Proz. ausgesprochen, als für die meisten Fälle passend, würde aber eher ein wenig Spielraum darunter als darüber geben.

Zu starker Zug wirkt in verschiedener Art, je nachdem der Luftzutritt zu den Röstöfen in richtiger Weise reguliert ist oder nicht. Im Falle der Zugüberschuß schon bei den Öfen anfängt, werden sie zu heiß gehen: Schwefel wird unverbrannt sublimieren, besonders beim Verbrennen von Rohschwefel, aber selbst bei Schwefelkies, und bei letzterem werden sich Sauen bilden. Bei sehr starkem Luftüberschuß können übrigens die Öfen durch diesen gerade abgekühlt werden.

[1]) Dingl. polyt. Journ. **210**, 105.

Wenn der Luftzutritt unter den Rosten der Kiesöfen richtig reguliert ist, so daß diese selbst nicht zu viel Luft bekommen, so muß zu starker Zug am Ende des Systems verminderten Druck in den Kammern hervorrufen; diese werden durch die geringsten Ritzen und Löcher Luft einsaugen, und in extremen Fällen können die Kammerwände sich nach innen wölben.

In beiden Fällen aber kommt „falsche Luft" in die Kammer, die dann zu viel Sauerstoff und inerte Gase enthält und nicht voll ausgenutzt werden kann, während die zu reichlichen Austrittsgase sowohl Schwefeldioxyd wie Salpetergase mit fortnehmen. Wenn man Entweichen von Schwefeldioxyd durch Anwendung von mehr Salpeter vermeiden will, so gibt man dem Gay-Lussacturm zu viel zu tun, so daß er nicht mehr alles bewältigen kann und mehr Salpeter als nötig verloren geht.

Bei ungenügendem Zuge am Ende des Systems herrscht in den Kammern zu viel Druck, da die heißen Gase aus den Öfen nach wie vor ankommen; nach kurzer Zeit wird es an Sauerstoff fehlen, was die Analyse der Röstgase sowie des Endgases zeigen wird. Zuerst werden die Öfen zu heiß, da die kühlende Wirkung der Luft nicht ausreicht, und es bilden sich Sauen, worauf die Öfen kalt werden, das Erz unvollständig ausbrennt und der Prozentgehalt an SO_2 im Röstgase sinkt. Gewöhnlich blasen dabei die Öfen aus; zwar kann dies natürlich auch durch eine Verstopfung in den Kanälen verursacht werden, was man aber nicht mit dem eben beschriebenen Fehler verwechseln kann, da in diesem Falle der Druck in den Kammern nicht zu groß, sondern zu klein sein wird. Alles dies führt zu übermäßigem Salpeterverbrauch, da nicht genug Sauerstoff vorhanden ist, so daß Stickoxyd als solches fortgehen kann.

Sowohl Zugüberschuß wie Zugmangel geben als Folge obiger Erscheinungen: schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, großen Verbrauch von Salpeter, Entweichen von Schwefeldioxyd in die Luft. Daß also die genaueste Regulierung des Zuges von ganz eminenter Wichtigkeit ist, bedarf keines weiteren Beweises.

Bei armen Erzen und solchen, deren Schwefelgehalt nicht leicht auszutreiben ist; ferner auch bei solchen Konstruktionen von Kiesöfen, welche eine Menge von falscher Luft einströmen lassen (z. B. die alten belgischen), gelangt immer zu viel Luft in die Kammern, und wie sehr das Ausbringen darunter leidet, zeigt für den ersten Fall die Angabe von Knocke[1]), wonach zu Oker aus 50proz. Kies nicht ganz 100 (statt 300) 66grädige Schwefelsäure auf 100 Schwefel erhalten wurden; für den zweiten Fall die von der belgischen Untersuchungskommission gefundenen Ausbringen in den vier dortigen Fabriken von 242, 237, 259 und 238 Tln. Monohydrats statt 306; freilich war in den Austrittsgasen 0,38 bis 1,26 Proz. Schwefeldioxyd nachzuweisen, und sie enthielten von 11,7 bis 17,4, im Durchschnitt 15,3 Proz. freien Sauerstoff.

Einrichtungen für Regulierung des Zuges. Die Regulierung des Zuges findet hauptsächlich, zuweilen sogar ausschließlich, am Austrittsende statt, mittels der S. 780 ff. beschriebenen Einrichtungen. Man kann sich dafür nicht allein auf die Regulierung an den Aschenfällen der Kiesöfen verlassen, da diese dem Zustande jedes einzelnen Ofens angepaßt werden muß.

[1]) Wagners Jahresber. **5**, 148 (1859).

Man darf auch nicht übersehen, daß das Gasrohr zwischen den Öfen und dem Gloverturm teilweise durch Flugstaub verstopft sein kann. In diesem Falle wird der Zug bei den Öfen schlecht sein, wird aber kaum besser werden, wenn man auch das Austrittsregister am Ende des Systems so weit als möglich öffnet; dies wird nur bewirken, daß durch den kleinsten Ritz Luft in die Kammern eingesaugt wird und den Prozeß stört. Man kann dies nicht verkennen, wenn der Prozeß durch Untersuchung der Röst- und Austrittsgase regelmäßig kontrolliert wird; wenn das Austrittsgas genug oder mehr als genug Sauerstoff enthält, während das Röstgas aus den Öfen herausbläst, so muß dazwischen irgend welche Verstopfung sein, deren Ort man mit Hilfe der Wasserverschlüsse, Tonpfropfen oder noch besser durch Druckmesser (Anemometer, vgl. S. 795 ff.) leicht ermitteln kann. Im Gegenteil, wie wir gesehen haben, ziehen manche tüchtige Fabrikanten vor, so zu arbeiten, daß immer reichlicher Zug aus den Kiesöfen in die erste Kammer stattfindet, indem sie die Öfen so tief wie möglich stellen und einen großen und lose ausgesetzten Gloverturm anwenden; die Öfen blasen dann nie aus, und doch können die Kammern bis zum Ende, also bis vor dem Gay-Lussac, mit Druck nach außen, statt Saugung nach innen gehalten werden. Aber die lose Füllung wird den Nachteil haben, daß die Denitrierung im Gloverturm kaum vollständig sein wird. Man kann dies durch folgenden Ausweg vermeiden, der in besonderen Fällen sehr nützlich sein kann. Der Gloverturm wird so dicht wie nötig gefüllt, um ein wirksamer Denitrierungs- und Konzentrationsapparat zu bleiben. Von ihm läßt man die Gase in einem weiten Rohre noch 2 bis 3 m in die Höhe steigen und führt sie dann, mit Vermeidung von scharfen Krümmungen, abwärts in die Decke der ersten Kammer ein. Auf diese Art entsteht ein Gasheber, da das Gas in dem absteigenden Teile kälter und daher schwerer als in dem aufsteigenden ist (in schlimmen Fällen könnte man die Abkühlung im Sommer noch durch Berieselung mit Wasser verstärken); dies wird das Gas aus dem Turme ansaugen und somit den Pyritöfen mehr Zug geben, ohne doch auch am anderen Ende des Systems einen dort schädlichen Zug auszuüben. Man kann dann ganz gut in der letzten Kammer noch mit Druck arbeiten, und erst hinter dem Gay-Lussacturme eine Saugung eintreten lassen. Natürlich kann man den Endzweck noch bequemer durch mechanische Zugbeförderung (S. 784 ff.) erreichen.

Ausnahmsweise läßt man auch hinter den Öfen noch Luft ein, meist vermittelst eines Injektors, welcher in der ersten Kammer angebracht ist und der mit dem Dampfe zugleich etwas Luft einführt (S. 780). Dies geschieht, wo die Röstgase allzu stark sind, besonders da, wo man die erste Luftzufuhr absichtlich niedrig hält, um heißere Gase zu erhalten, z. B. bei H. Glovers Schwefelofen (S. 444), in welchem die Säure durch die Wärme der Röstgase konzentriert wird.

N. L. Heinz (Amer. Pat. 1 057 149) schreibt vor, das Gemisch von Wasserdampf, salpetrigen und schwefligen Gasen mit regulierten Mengen von Luft an verschiedenen Stellen in der Art zu vermischen, daß der Gasstrom in den Kammern einen gleichmäßigen Druck in Bewegung behält, indem die Menge des in der zugeführten Luft enthaltenen Sauerstoffs dem durch die Reaktion der Gase verzehrten gleichkommt.

Manche Betriebsleiter behaupten, daß man den Zug am Ende des Kammersystems nur ein für allemal zu regulieren brauche, da die atmosphärischen

Bedingungen niemals so große Schwankungen zeigten, daß dies den Kammerbetrieb stören könne. Aber diese Meinung ist entschieden falsch. In den meisten Teilen von Europa erstrecken sich die Temperaturschwankungen zwischen äußerster Sommerhitze und Winterkälte auf 40° und darüber. Dies bedeutet, daß für je 1000 cbm Luft, welche in der kältesten Jahreszeit eintreten, in der heißesten Zeit 1150 cbm eingeführt werden müssen, vorausgesetzt, daß der Barometerdruck sich nicht geändert habe. Aber auch dieser kann um 30 mm und darüber schwanken, so daß z. B. 1000 cbm bei 760 mm Druck dasselbe Gewicht Luft wie 1041 cbm bei 730 mm bedeuten. Nimmt man beides zusammen (und sehr häufig kommen gerade niedrige Temperaturen mit hohem Barometerstande und hohe Temperaturen mit niedrigem Luftdruck vor), so können 1000 cbm Luft im Winter gleichwertig mit 1200 cbm im Sommer sein. Es liegt auf der Hand, daß so große Schwankungen, und selbst viel kleinere, wie sie von einem Tage zum anderen eintreten können, durch entsprechende Regulierung der Austrittsöffnung ausgeglichen werden müssen. Auch darf man nicht übersehen, daß der Winddruck die durch eine gegebene Öffnung austretende Gasmenge sehr stark beeinflußt, und dieser Umstand hat zuweilen einen sehr starken Einfluß auf den Zug, selbst wenn das Kiesofengebäude gebührendermaßen gegen die unmittelbare Wirkung von Windstößen auf die Aschenfälle geschützt ist.

Dem großen Mangel an quantitativen Angaben über die für verschiedene Teile des Kammersystems passenden Zug- und Druckverhältnisse ist wenigstens teilweise durch die Untersuchung von Nörrenberg[1]) abgeholfen worden, die allerdings von Eichhorn[2]) scharf kritisiert worden ist; vgl. auch Nörrenbergs Antwort[3]). Der erforderliche Druck läßt sich in den Kammern nur durch starken Auftrieb erzielen. Um einen solchen herzustellen, sollte die Niveaudifferenz zwischen den Öfen und dem Gloverturme so groß wie möglich gemacht werden. Das Eintrittsrohr von den Öfen nach dem Glover sollte gerade aufsteigen und die Gase mit der höchstmöglichen Temperatur abliefern. Beim Austritt der Gase aus dem Glover sollte deren Temperatur sehr wenig über der Temperatur der Hauptkammer betragen, und etwa abwärts zu führendes Gas muß möglichst abgekühlt werden. Aus der letzten Kammer darf das Gasrohr gegen den Gay-Lussacturm hin ziemlich stark fallen; dieser gibt natürlich um so mehr Zug, je höher er ist und je weiter das Abzugsrohr.

Um den durch den Auftrieb aus den Öfen entstehenden Druck nicht allzusehr abzuschwächen, müssen die Verbindungsröhren und -kanäle einen genügenden Querschnitt haben, um die folgenden Geschwindigkeiten zu erzielen, mit Rücksicht auf die größtmögliche Produktion an normalem Röstgas, auf die an den verschiedenen Stellen sich gewöhnlich einstellenden Temperaturen und auf die unvermeidliche Ungleichmäßigkeit im Betriebe:

Etwa 0,5 m pro Sekunde in den (reinen) Ofenkanälen,
„ 1,0 „ „ „ im Eintrittsrohr in den Glover,
„ 0,8 bis 1 m pro Sekunde im Roste des Glovers,
„ 0,25 bis 0,5 m pro Sekunde in der Füllung des Glovers (oder besser noch weniger),
„ 1,0 m pro Sekunde in dem zur letzten Kammer führenden Verbindungsrohre.

[1]) Chem. Ind. 1899, S. 48. — [2]) Ebend., S. 150. — [3]) Ebend., S. 237.

Die Geschwindigkeiten im Eintritts- und Austrittsrohre des Gay-Lussacturmes sollten derartig sein, daß, wenn man alle Druckverluste bis zum Ausgang des Gay-Lussacturmes von dem wirksamen Auftrieb abzieht, noch ein Wasserdruck von 2 mm am Gay-Lussacauslaß (bei gewöhnlicher Temperatur gerechnet) übrig bleibt. Dies ist rätlich, um das Register leichter regulieren zu können. Der Querschnitt des Gay-Lussacturmes sollte ebenso groß wie der des Gloverturmes oder nur wenig kleiner sein. Man soll ihn nicht proportional nach der Gasmenge und deren Temperatur berechnen, da man die Koksfüllung berücksichtigen muß. Geschwindigkeitsveränderungen, Krümmungen (besonders solche mit kleinem Radius) und Knierohre sollte man so viel wie möglich vermeiden. Wenn man die Kanten der Kammeraustrittsröhren abrundet, so kann man den Druckverlust für den Eintritt der Gase in die Leitung annähernd gleich Null setzen.

Hasenclever[1]) fand in einem speziellen Falle, daß ein Gloverturm bei gutem Zuge am Boden unten 2 mm und oben 5 mm Wasserdruck (nach außen) hatte; wenn aber unten 2 mm und oben 2,5 mm Druck war, so war der Turm verstopft. Er hebt aber ganz richtig hervor, daß man für den Druck an bestimmten Orten eines Kammerapparates nicht bestimmte Zahlen als allgemein gültig aufstellen könne, sondern diese durch Erfahrung für jeden besonderen Fall ermitteln müsse. Man vergleiche auch die vier von Niedenführ mitgeteilten Zahlen aus der Lazyhütte, S. 709.

Bei horizontalen Leitungen kann man den Druckverlust einfach aus dem Anzeigen des Manometers entnehmen, aber man muß dabei eine sehr wichtige, von Hasenclever mitgeteilte Bemerkung von Dr. Drecker darüber beachten, daß die Höhenunterschiede der verschiedenen Teile der Apparatur auch Unterschiede im Luftdruck bzw. im Barometerstande bedingen, ohne deren Berücksichtigung Beobachtungen des Drucks durch ein Manometer ganz unverständlich werden. Wird z. B. am Gloverturm unten 2 mm, oben 5 mm Druck gemessen, so muß man oben noch den Unterschied im Barometerstand zusetzen, welcher der Höhe des Turmes = 9,5 m entspricht, und welche für 15° und 750 mm Barometerstand beträgt:

$$\frac{1{,}294}{1+\frac{15}{273}} \times \frac{750}{760} \times 9{,}5 = 11{,}5 \text{ mm Wasser.}$$

Mithin ist der Druck im Inneren der Glover = 11,5 — (5 — 2) = 8,5 mm unten größer als oben. Dieser Druckunterschied muß einerseits die Gassäule tragen, andererseits die Bewegung der Gase bewirken. Das Gewicht der Gassäule berechnet sich bei Annahme eines Volumgewichtes von 1,374, einer mittleren Temperatur von 222° (unten 350°, oben 95°) und einem Druck von 750 mm gleich

$$\frac{1{,}374}{1+\frac{1}{273}\times 222} \times \frac{750}{760} \times 9{,}5 = 7{,}10 \text{ mm Wasser,}$$

oder 7,10 kg Druck pro Quadratmeter. Der Unterschied 8,5 — 7,1 = 1,4 gibt also den Druck in Millimeter Wassersäule an, welcher die aufsteigende Bewegung der Gassäule hervorruft.

[1]) Chem. Ind. 1899, S. 27.

Bezeichnet man den Unterschied des Gewichtes einer Luftsäule gleicher Höhe und der Gassäule als Auftrieb, im vorliegenden Falle 11,5 — 7,10 = 4,40, so gibt der zwischen zwei beliebigen Punkten gemessene Druckunterschied, vermehrt um den Auftrieb, den Druckverlust. Im vorliegenden Falle ist der Druckverlust = — 3 (gemessener Druckunterschied) + 4,40 (Auftrieb) = 1,40. Diese Größe (1,40) würde bei einem verstopften Glover zunehmen und ist damit überhaupt ein Ausdruck dafür gefunden, welcher Druckverlust durch die Bewegung der Gase auf irgend einer Strecke des Bleikammersystems stattfindet.

In unserem Falle, ebenso wie fast immer bei chemischen Fabrikoperationen, ist es durchaus voreilig, anscheinend exakte mathematische Formeln als bindende Regel für die ausübende Praxis hinzustellen, wie es Sorel getan hat, indem er Cleggs Formeln für die Bewegung der Gase und Röhren auf Kammersysteme anwendete. Dies wird ganz und gar illusorisch gemacht durch die außerordentliche Kompliziertheit des Falles, verursacht durch die plötzliche Erweiterung von Röhren zu enorm viel größeren Kammerquerschnitten, durch die hin und wieder vorkommenden scharfen Winkel, durch die Temperaturwechsel und die chemischen Reaktionen, welche Änderungen im Volumen der Gase und Dämpfe hervorrufen. Solche Formeln mögen denen imponieren, welche nicht Mathematiker sind, besonders wenn sie in das Gebiet der höheren Mathematik hineinragen, aber es ist mir im ganzen Gebiete der chemischen Technik kein einziger Fall bekannt, wo irgend welcher praktische Fortschritt durch die Aufstellung komplizierter mathematischer Formeln erreicht worden wäre. Die Zeit dafür wird ja wohl kommen, aber erst dann, wenn noch viel mehr Grundlagen für die Elemente solcher Berechnungen durch entsprechend weitgehende Beobachtungen gelegt worden sind.

Wedge (Amer. Pat. 1 106 999) richtet den Zug so ein, daß die aus dem Gay-Lussacturme austretenden Gase etwa 0,1 Proz. SO_2 enthalten, wodurch die beste Zurückhaltung der nitrosen Gase erreicht wird.

Zufuhr von Wasser (Dampf).

Die Regulierung der Zufuhr des Wasserdampfes (oder Wasserstaubes) gehört zu den wichtigsten Teilen der Kammerbetriebsleitung und sollte stets in den Händen des verantwortlichen Betriebsleiters selbst sein. Eine der ersten Bedingungen, um ihm seine Aufgabe zu erleichtern, ist die, daß der Dampfdruck im Dampfkessel so gleichmäßig wie möglich bleibt, was selbstverständlich durch Registriermanometer oder selbsttätige Dampfregulatoren am besten erreicht wird (S. 757 und 759). Zwei- oder dreimal täglich muß die Runde um die Kammern gemacht werden; in manchen Fabriken geschieht dies sogar alle zwei Stunden. Es ist ein Vorteil des Wasserzerstäubungssystems (S. 762 ff.), daß in der Menge des Wassers hierbei keine Schwankungen eintreten; freilich können dann andere Schwierigkeiten auftreten (S. 772).

Man muß sich erinnern, daß der Gloverturm die erste Kammer eines Systems mit einem erheblichen Teile des für sie erforderlichen Wasserdampfes versieht. Daher muß man dieser Kammer viel weniger Dampf oder Wasserstaub als bei Abwesenheit eines Gloverturmes zuführen, und die Stelle, wo

die Ausströmungen angebracht werden, wird dadurch gleichfalls beeinflußt (S. 761).

Ein ungefähres Kennzeichen dafür, ob zu wenig oder zu viel Dampf in der Kammer ist, wird zuweilen in dem Aussehen der auf oder neben den Kammern angebrachten Glasglocken (S. 737) gesucht. Wenn diese einen dicken Überzug von Kammerkristallen haben, die man als solche sofort daran erkennt, daß sie bei Befeuchtung grün werden, so ist augenscheinlich zu wenig Dampf vorhanden. Wenn aber die Glasglocken von Feuchtigkeit tropfen, so ist zu viel Dampf in der Kammer. Das darf natürlich immer nur mit den anderen Anzeichen kombiniert werden.

Das Hauptkennzeichen für die Zulassung von Dampf oder Wasser ist die Stärke der in der Kammer fabrizierten Säure, sowie sie in den Tropftischen (S. 733) und in der Bodensäure bewirkt wird. Diese beiden stimmen nie überein; die Tropfsäure ist manchmal stärker, manchmal schwächer als die Bodensäure (vgl. Kap. VII). In langen Kammern besteht ein bedeutender Unterschied zwischen dem vorderen und dem hinteren Teile; solche Kammern müssen mit zwei oder mehr Tropftischen versehen sein.

Bedeutende Meinungsverschiedenheiten bestehen nun allerdings darüber, welches die beste Stärke der Säure für richtigen Kammerbetrieb ist, d. h. für das beste Ausbringen, die größte Produktion in einem gegebenen Kammerraume und den kleinsten Verbrauch an Salpeter. Im allgemeinen steht es fest, daß in der großen Mehrzahl der englischen Fabriken die Kammersäure viel stärker als in den meisten kontinentalen Fabriken gehalten wird. Die ersteren halten die Säure in der Hauptkammer meist auf 54 bis 57° Bé und die Tropfsäure 2 bis 3° höher, während man auf dem Kontinent die Kammersäure 50 bis 51° Bé oder höchstens 53° Bé macht (in Frankreich meist 52° Bé). In der Rhenania läuft die Bodensäure mit 50° bis höchstens 53° Bé ab. Die Tropfsäuren sind etwas schwächer (1902). In Amerika findet man meist 52° Bé, ganz ausnahmsweise bis 55° Bé.

Es ist kaum nötig, zu bemerken, daß sowohl die englischen wie die kontinentalen Fabrikanten fest glauben, daß sie im Rechte seien, die ersteren mit ihrer stärkeren, die letzteren mit ihrer schwächeren Säure. Beide behaupten, daß nach ihrem, und nur nach ihrem Verfahren die besten Ergebnisse erzielt werden. Es ist schwer, wenn nicht geradezu unmöglich, diese Frage durch Vergleichung der von den verschiedenen Fabriken über die Stärke der Säure, das Ausbringen, den Salpeterverbrauch, den Kammerraum usw. gemachten Angaben zu entscheiden. Diese Schwierigkeit entsteht durch die Komplikation der Bedingungen, welche einander wieder weiter beeinflussen, und durch die häufig vorkommende Ungenauigkeit und Unvollständigkeit der erhältlichen Zahlen. Wenn ich daher meine Meinung über diese Frage ausspreche (welche von der in der ersten Auflage, S. 327 gegebenen abweicht), so muß ich dies mit allem Vorbehalt tun.

Alle Theorien des Bleikammerprozesses deuten darauf, daß es vorteilhafter sein muß, schwächere als stärkere Säure zu machen. Hurter[1]) kommt zu dem Schlusse, daß der Kammerraum umgekehrt proportional der Menge der anwesenden Stickstoffoxyde und derjenigen des in Gasform vor-

[1]) Dynamische Theorie, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 10.

handenen Wassers ist; in anderen Worten, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der in einem gegebenen Kammerraume erzeugten Säure größer ist, wenn man schwache als wenn man starke Säure macht. Freilich ist das von ihm a. a. O. dafür gelieferte Beweismaterial aus wirklichen Betriebsresultaten sehr dürftig und für sich ganz gewiß nicht entscheidend; dies ließ sich nicht vermeiden, da für seinen Zweck nur solche Fabriken hineinbezogen werden konnten, welche nicht mit Glover- und Gay-Lussactürmen versehen waren. Jedenfalls kann man aber aus dem gelieferten Material nicht zu dem entgegengesetzten Schlusse kommen.

Die von mir selbst aufgestellte Theorie des Bleikammerprozesses, sowie die sehr ähnliche von Sorel (vgl. den Schluß dieses Kapitels) führen ebenfalls dahin, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Schwefelsäurebildung durch einen größeren Betrag von Wasser bis zu dem Punkte befördert wird, wo ein Überschuß des Wassers andere, schädliche Reaktionen hervorrufen muß.

Ein anderer in Betracht zu ziehender Punkt ist der, daß es in der Praxis unmöglich ist, einen gewissen Verlust an Salpeter in Form von in der Kammersäure aufgelöster Nitrosylschwefelsäure zu vermeiden, daß aber die Tendenz der Kammersäure, Salpeter in dieser Form zurückzuhalten, mit ihrer Konzentration schnell zunimmt. Die Theorie verlangt daher auch aus diesem Grunde, daß die Kammersäure schwächer gehalten werde. Wie es sich damit in der Praxis verhält, könnte man nur durch Zusammenstellung einer großen Anzahl von zuverlässigen Daten nachweisen, was nach obigem seine großen Schwierigkeiten hat. Es ist eine Tatsache, daß zuweilen „blasse“ Kammern die Folge eines Mangels an Wasserdampf, d. h. einer zu großen Konzentration der Säure sind, und daß man diesem Übelstande durch weiteres Öffnen der Dampfhähne abhelfen kann, was sofort eine Rötung der Kammeratmosphäre hervorruft.

Die Praxis der meisten kontinentalen Fabriken, einschließlich solcher deutscher und österreichischer Fabriken, in denen die verschiedenen Fabrikationsprozesse im Laboratorium mit großer Sorgfalt verfolgt werden und welche nach allgemeiner Annahme am vollkommensten arbeiten, steht mit den oben angeführten Theorien in Übereinstimmung und kommt darauf hinaus, daß in der Hauptkammer, aus welcher die Säure für den Verbrauch oder Verkauf abgelassen wird, die Säure nicht über 52° Bé, besser aber nur auf 50 bis 51° Bé gehalten wird. Auf diesem Wege wird ein Maximalausbringen und ein Minimalverbrauch von Salpeter erreicht.

Der gewöhnliche und in der Tat der einzige vernünftige Beweggrund der englischen Fabrikanten dafür, ihre Kammersäure soviel stärker zu machen, ist natürlich der, daß sie dadurch die Kosten und Mühe der Konzentration der Schwefelsäure für Verkauf und Verbrauch ersparen. Aber in den meisten Fällen kommt hierauf nichts an. Für die Superphosphatfabrikation, welche eine ungeheure Menge Schwefelsäure verbraucht und viele Säurefabriken ausschließlich beschäftigt, ist 51° Bé vollkommen stark genug. Für die Fabrikation von Sulfat, für den Verkauf und die Darstellung von 66grädiger Säure wird allerdings höhere Konzentration erfordert. Aber in jeder mit Glovertürmen versehenen, d. h. in jeder überhaupt richtig ausgestatteten Fabrik, wie sie die große Mehrzahl bilden, besteht keinerlei Schwierigkeit, alle Säure ganz kostenlos auf 60° Bé zu bringen, selbst wenn

man von Kammersäure von 51° Bé ausgeht, und dasselbe Ziel kann man auch ohne Glovertürme, behufs weiterer Konzentration in Platinkesseln, durch Benutzung der verlorenen Hitze der Pirytöfen erreichen.

Vor längerer Zeit schlug P. W. Hofmann[1]) auf Grund der (irrigen) Annahme, daß schweflige Säure in Berührung mit Salpetersäure und Schwefelsäure von 1,5 Vol.-Gew. viel Stickoxyd erzeuge, vor, den Dampf in der ersten Kammer, d. h. bei seinem System einer Vorkammer von nur 100 cbm Inhalt, so weit zu vermindern, daß sich darin Säure von 1,7 Vol.-Gew. bildet; die hierbei viel Salpeter aufnehmende Säure läßt man in die darauf folgende große Kammer laufen, wo sie sich verdünnt und ihren Salpeter abgibt. Nach seiner Angabe hätte er durch dieses Verfahren 1 Tl. Salpeter auf 100 Tle. Schwefel erspart; aber Angaben über seinen früheren Salpeterverbrauch und das Ausbringen an Säure fehlen, und da außerdem sein Kammersystem nicht mit Gay-Lussac- und Glovertürmen versehen war, so läßt sich auf obige Ersparnis kein Schluß über die Nützlichkeit seines Vorschlages bauen, über welche in dem 21. Bande der Chemical News (S. 132, 164, 189, 200, 224) eine lebhafte Erörterung stattgefunden hat. Man übersah dabei fast ganz, daß Hofmanns kleine Vorkammer von 100 cbm Inhalt sehr wenig mit einer gewöhnlichen englischen ersten Kammer von mehr als der zehnfachen Größe gemein hat. Abgesehen von allen anderen Gründen würde die bei Hofmanns Verfahren unvermeidlich eintretende weit stärkere Abnutzung der Kammer im Falle einer kleinen Vorkammer weit weniger Bedeutung, als bei einer großen Kammer haben. Aber aus den oben angegebenen Gründen erscheint Hofmanns Verfahren im Prinzip unrichtig und hat auch bei praktischen Versuchen keinen nachhaltigen Erfolg gehabt.

In England hat man später, etwa seit 1889, jedenfalls ohne jede Beziehung auf Hofmanns im Jahre 1867 gemachten Vorschlag, in einigen Fabriken in Lancashire angefangen, in der ersten Kammer die Säure bis zu 59,5° Bé stark zu machen. Selbstverständlich darf man diese Säure bei ihrem starken Salpetergehalte nie direkt verwenden, sondern muß sie sämtlich durch den Gloverturm gehen lassen; da sie aber hier zu stark und zu unvollkommen denitriert werden würde, so muß man zugleich etwas Wasser durch den Turm laufen lassen. In einer der von mir besuchten Fabriken gab man an, daß man mit dem gewiß niedrigen Kammerraume von 1,06 cbm pro Kilogramm Schwefel das ausgezeichnete Ausbringen von 2075 kg 96proz. Sulfats auf 1000 kg Pyrit, bei dem sehr geringen Verbrauch von 6,7 kg Salpeter auf 1000 kg Pyrit erreiche. Man schrieb dieses günstige Resultat in erster Linie den dort außergewöhnlich großen Gay-Lussactürmen, zweitens aber dem oben erwähnten Verfahren zu, durch welches eine ungewöhnlich große Menge Salpeter in den Bleikammern in Zirkulation erhalten wird. Es wurde nicht in Abrede gestellt, daß dabei die Kammern mehr Abnutzung erlitten; man meinte aber, daß dies durch die sonstigen Vorteile mehr als aufgewogen würde.

Zu der Zeit, als ich jene und einige nach demselben Verfahren geleitete Nachbarfabriken besuchte, war keinesfalls schon genügend Zeit verstrichen, um ein unwidersprechliches Ergebnis über das Ausbringen und den Salpeterverbrauch zu erlangen. Jedermann weiß, daß hierzu viele Monate gehören, um darin sicher zu gehen und zufällige Gewinne und Verluste zu vermeiden.

[1]) Berl. Ber. **3**, 5.

Aber selbst angenommen, daß die erwähnten Betriebsresultate auf die Länge fortdauern sollen, so bin ich doch der Meinung, daß man dieselben mehr auf Rechnung der kolossalen Gay-Lussactürme (4,3 m Weite und 18 m Höhe) als darauf setzen sollte, daß die Kammersäure bis zu der bedenklichen Konzentration von 59,5° Bé getrieben wird. Die große, in der Bodensäure aufgelöste Menge von Salpeter kann zur Oxydation der schwefligen Säure jedenfalls nur wenig beitragen; ihre Arbeit kann nur beim Hinunterlaufen im Gloverturme verrichtet werden. Aber ganz derselbe Zweck läßt sich doch bei schwächerer Kammersäure dadurch erreichen, daß man den Gloverturm mit mehr Salpeter versieht, entweder (zum ersten Male) in Form von Salpetersäure oder (später kontinuierlich) in der von Nitrose vom Gay-Lussacturm; der verhältnismäßig untätige Vorrat von Salpeter am Boden der ersten Kammer wird dadurch bedeutend verringert und der zugestandenermaßen viel stärkere Angriff der Kammer und des Gloverturms vermieden. Aus den oben gegebenen Gründen ist es auch wahrscheinlich, daß im letzteren Falle weniger Kammerraum als im ersteren gebraucht wird.

Regeln für die Stärke der Tropfsäuren. Es ist schwer, eine allgemeine Regel über die Stärke aufzustellen, auf welcher die Tropfsäure der ersten Kammer gehalten werden sollte. In der einen Fabrik ist die Tropfsäure nur 1°, in der anderen vielleicht 5° Bé stärker als die Bodensäure, in anderen wieder ist sie stets schwächer als die letztere. Hier hängt alles von der Stellung der Tropftische ab; so viel aber steht fest, daß bei einem und demselben Kammersystem der Unterschied zwischen der Stärke der Tropfsäure und der Bodensäure fast konstant ist, und daß der Betrieb dementsprechend geleitet werden muß. Im Durchschnitt zeigt die Tropfsäure, wenn sie nicht von den Kammerwänden, sondern vom Inneren entnommen wird, etwa 3° Bé mehr als die Bodensäure; aber dies bezieht sich nur auf die gewöhnliche Betriebsweise, nicht auf die oben beschriebene, bei der man die Bodensäure auf 59,5° Bé bringt, wo dann auch die Tropfsäure nicht viel oder gar nicht stärker ist. Wo man letztere von den Kammerwänden entnimmt, ist sie meist etwas schwächer als die Kammersäure.

Wir haben früher (S. 764) gesehen, daß die Wasserdampfspannung sowohl nach der Temperatur als auch nach der Konzentration der Säure schwankt, und daß z. B. bei 80° dicht an der Kammerwand eine Säure von $52^1/_2$° Bé genau dieselbe Spannung hat, wie sie nur 6 cm weit im Inneren, bei 95°, eine Säure von 56,5° Bé besitzt. Sorel beobachtete, daß die an verschiedenen Punkten desselben Querschnittes der Kammer gesammelten Säuren in der Tat solche Unterschiede der Konzentration zeigten, und schloß daraus, daß ihre Wasserdampfspannung überall im Gleichgewicht steht. Danach wäre es nutzlos, die Tropfsäuren verschiedener Kammersysteme zu vergleichen, wenn sie nicht (was selten vorkommt) in genau derselben relativen Stellung aufgesammelt worden sind.

Die Stärke der Säure in den mittleren Kammern (zwischen der ersten und letzten Kammer) ist stets geringer als in der ersten Kammer. Bei einem System von drei Kammern ist die Säure in der zweiten etwa 3° Bé schwächer als in der ersten; aber wenn die erste Säure von 59,5° Bé enthält, so ist der Unterschied weit größer. Bei Systemen von vier oder mehr Kammern ist die Abnahme der Konzentration natürlich eine langsamere.

Die letzte Kammer wird auf sehr verschiedener Stärke gehalten, je nachdem sie mit einem Gay-Lussacturm verbunden ist oder nicht. Im letzteren Falle beträgt die Stärke der Säure nie über 40° Bé, zuweilen sogar nur 30° Bé oder darunter. Man kann sie auch gar nicht leicht höher bringen, da hier nur noch wenig Schwefeldioxyd übrig ist und nicht viel Salpeter darin sein darf, wenn man nicht enorm viel davon verlieren will. Daher wird nur wenig Säure hier gemacht und diese nur schwach. Solch schwache Säure aber, selbst schon bei 40° Bé, verursacht die Bildung von viel Salpetersäure, welche das Kammerblei angreift und auch sonst schädlich ist. Daher war bei der alten Betriebsweise ohne Salpetersäureaufhalter die letzte Kammer immer eine wunde Stelle der Anlage.

Wenn aber, wie es heute allgemein für normal gilt, ein Gay-Lussacturm vorhanden ist, so liegt kein Grund vor, die letzte Kammer unter 45° Bé oder eher etwas darüber zu halten. Man braucht dann keine Salpetersäurebildung zu besorgen, und die Gase werden vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussacturm besser getrocknet. Das Verfahren mancher Werke, in der letzten Kammer bis zu 40 oder 42° Bé herabzugehen, ist nicht zu billigen.

Crowder[1]) entnimmt, wie viele andere, die Tropfsäure stets den Verbindungsröhren, weil man dabei viel schneller zum Ziele komme, übersieht aber, daß dies von der weit größeren Abkühlung in diesen Röhren herrührt und daher den Vorgang in den Kammern nicht genau repräsentiert. Da aber diese Stelle auch sonst so häufig zur Anbringung von Tropfgefäßen benutzt wird, so seien hier die Volumgewichte angegeben, welche Crowder in seinen Vierkammersystemen nach langer Erfahrung für die richtigsten hält:

Zwischen Gloverturm und 1. Kammer	1,475 bis 1,525
„ 1. und 2. Kammer	1,65
„ 2. „ 3. „	1,61
„ 3. „ 4. „	1,525
„ 4. Kammer ohne Gay-Lussacturm . .	1,425

Sobald die Tropfsäure zwischen der ersten und zweiten Kammer unter 1,65 Vol.-Gew. falle, verbrauche man Salpeter.

Sorel gibt folgende Vorschriften für die Stärken der Säuren in einem System von drei Kammern:

	Tropfsäure inwendig	Tropfsäure von den Wänden	Säure im Kammerschiff
1. Kammer { 1. Hälfte . .	57 bis 58° Bé	51 bis 54° Bé	54,5 bis 55° Bé
1. Kammer { 2. „ . .	60° Bé		
2. „	52 bis 53° Bé	{ 42 „ 43° 1. Hälfte / 45 „ 47° 2. „ }	48 bis 48,5° „
3. „	50 „ 52° „	45 „ 50° Bé	48 „ 48,5° „

Man hat versucht, durch Messung der aus den Säuretischen abtropfenden Säure auch die Menge der täglich produzierten Schwefelsäure abzuleiten. Dies ist aber, wie ich[2]) gezeigt habe, völlig unzulässig. Die Tropftische

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 301. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 265 (1889).

wirken als Anprallflächen und messen durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer wirklich neu gebildete Säuremenge, sondern rufen die lokale Niederschlagung einer viel größeren Säuremenge hervor, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen, sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und gegenseitige Reaktion der Kammergase.

Die Ausbeute an Kammersäure ermittelt man also direkt aus dem Säurestand in der Kammer, welcher sich durch ein mit dem Inneren derselben kommunizierendes Gefäß beobachten läßt. Zweckmäßig legt man sich für jede Bleikammer eine Tabelle an, aus der man nach Beobachtung des Säurestandes die gebildete Menge Schwefelsäure in Litern ablesen kann. Durch gleichzeitige aräometrische Feststellung der Stärke der Säure erfährt man die in den einzelnen Kammern erzeugte Gewichtsmenge.

Wir werden nun die üblen Folgen einer falschen Zufuhr von Wasser (als Dampf oder zerstäubt) zu den Kammern beschreiben.

Die erste und nächstliegende Folge von übermäßig großer Dampfzufuhr ist die, daß die Säure zu schwach wird. Aber dies ist von minderem Belang als das, was darauf folgt. Wenn die niedrigeren Stickstoffoxyde mit Überschuß von Sauerstoff (der in den Kammern stets vorhanden ist) und zu gleicher Zeit mit Überschuß von Wasser zusammentreffen, so finden folgende Reaktionen statt:

$$2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,NO_3H$$
$$N_2O_3 + 2\,O + H_2O = 2\,NO_3H.$$

Das heißt: sie werden in Salpetersäure verwandelt, welche 1. den Säurebildungsprozeß weit weniger gut als die niedrigeren Stickstoffoxyde befördert, und welche 2. großenteils in flüssiger Form von der Bodensäure aufgenommen wird, wo sie auf das Blei einwirken kann. Auch die salpetrige Säure für sich zerfällt in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd (S. 366). Solange die Bodensäure noch ziemlich stark ist (bis 45° Bé), wird sie die Salpetersäure nicht lange behalten, sondern bei Einwirkung der schwefligen Säure wieder als niedere Stickstoffsäuren abgeben; aber bei Andauern der überschüssigen Dampfzufuhr wird sie bald die Salpetersäure gelöst behalten; da der Schwefelsäurebildungsprozeß eben dadurch gestört ist, so wird selbst derjenige Dampf, den man anfangs noch gebraucht hätte, nicht mehr zur Bildung von Schwefelsäure verwendet, sondern als Wasser niedergeschlagen, und somit die Verdünnung der Bodensäure in potenziertem Grade beschleunigt.

Wenn einmal dieser Fall eingetreten ist, so ist eine Abhilfe nicht immer ganz einfach und leicht; es genügt nicht allein Absperrung des Dampfes[1]), sondern man braucht viel mehr Salpeter, und doch kommt die Bodensäure nur allmählich auf ihre normale Stärke; inzwischen fällt die Produktion, bei sehr gesteigertem Salpeterverbrauch, und der Angriff auf das Blei hat permanenten Schaden gestiftet. Man sieht daraus, wie großen Schaden ein Übermaß von Dampf anrichtet, und wie sorgfältig man darauf achten muß, daß die Stärke der Säure nicht unter das richtige Maß zurückgehe.

[1]) Es ist kaum nötig, zu bemerken, daß hier und an allen analogen Stellen nur der Kürze wegen nicht immer neben „Dampf" auch noch „zerstäubtes Wasser" angeführt ist.

Außerdem zeigt auch das Blasserwerden der Kammern schon bald, wenn zu viel Dampf vorhanden ist, und man sieht häufig eine blasse Kammer in einer Stunde wieder rot werden, nachdem man den Dampfstrom in ihr gemäßigt hat.

Ein Überschuß von Wasserdampf hat auch noch eine andere schlimme Folge, welche erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäureprozesses, näher erläutert werden soll, nämlich die Bildung von Stickoxydul oder gar Stickstoff aus den Stickstoffsäuren, statt daß die Desoxydation derselben nur bis zum Stickoxyd vor sich ginge; jene beiden Körper, Stickoxydul und Stickstoff, sind bekanntlich nicht mehr imstande, sich durch Sauerstoff wieder in Stickstoffsäuren zu oxydieren, sondern entweichen mit den anderen Gasen und bilden also eine Quelle für Salpeterverlust.

Wir wollen nun den umgekehrten Fall in Betracht ziehen, wo die Kammern zu wenig Wasserdampf (oder Wasserstaub) empfangen. Nach der im 9. Kapitel zu entwickelnden Theorie des Bleikammerprozesses muß dies die Bedingungen zur Bildung der Schwefelsäure verschlechtern, da die als Zwischenkörper entstehende Substanz, die Nitrosylschwefelsäure, dann nicht vollständig in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt werden kann. Sie wird sich in diesem Falle entweder in fester Form als „Kammerkristalle" absetzen oder in der Bodensäure auflösen. In der Praxis kommt es selten vor, daß ein Wassermangel bis zum Auftreten von Kammerkristallen in der Kammer selbst führt; öfter treten diese in den Verbindungsröhren auf. Aber um so allgemeiner, ja ganz unvermeidlich ist es, daß sich etwas „Salpeter" (d. i. eben hier wirklich Kammerkristalle) in der Bodensäure auflöst. Wir werden später sehen, daß eine gewisse Menge „Salpeter" in richtig arbeitenden Kammern auch in der Bodensäure vorkommen muß; wenn es aber an Dampf fehlt, so wird diese Menge bedeutend vergrößert, teils durch einen Mangel an Wasser in dem in der Kammer schwebenden Säurenebel, wodurch viel Nitrosylschwefelsäure der Zersetzung entgeht, teils durch zu große Konzentration der Bodensäure, welche bewirkt, daß sie mehr „Salpeter" in Lösung hält. Dadurch wird der Salpeter seiner eigentlichen Wirkungssphäre, nämlich der Kammeratmosphäre, entzogen, und viel Schwefeldioxyd entgeht der Oxydation. Wo die Kammersäure direkt zur Verwendung kommt, ohne durch den Gloverturm durchzugehen, ist dieser Salpeter endgültig verloren. Alle diese Folgen treten natürlich weniger leicht ein, wenn die Bodensäure nicht zu stark gehalten wird; in diesem Falle ist mehr Gelegenheit gegeben, einen zeitweiligen Mangel an Dampf, wie er sich durch die Untersuchung der Tropf- und Bodensäuren auf Konzentration und Salpeter kundgibt, ohne weiteren Nachteil wieder zu verbessern.

Außerdem wirkt ein Mangel an Dampf auch noch in der Weise, daß die Schwefelsäure, da sie zu konzentriert wird, die Bleikammern etwas angreifen kann. Solange die Stärke der Säure nicht über 60° Bé geht (und dies dürfte doch auch bei sehr fehlerhaftem Betriebe nur höchst selten eintreten), braucht man diesen Nachteil nicht sehr zu fürchten.

Aus guten Gründen gibt man der letzten Kammer bei Vorhandensein eines Gay-Lussacturmes stets sehr wenig, ja bei kleineren Nachkammern häufig gar keinen Dampf mehr. Man kann aber hierin auch zu weit gehen, und findet dann trotz tiefroten Aussehens der Kammerluft doch ein schlechtes Ausbringen an Schwefelsäure, wenn eben das zur Bildung derselben nötige

Wasser gemangelt hat und SO_2 und O getrennt nebeneinander fortgegangen sind. Dieser Fall tritt besonders leicht ein, wenn die Kammerluft nicht ein etwas trübes, sondern ein ganz durchsichtiges, klares Rot zeigt.

Im allgemeinen also sieht man, daß die Nachteile einer zu geringen Zulassung von Dampf lange nicht so ernst sind, als die eines Überschusses davon.

Hurter[1]) gibt die folgenden Regeln zur Benutzung bei der Beobachtung der Menge und Konzentration der Tropfsäuren.

1. Wenn die Konzentration der Tropfsäuren richtig, aber die Menge zu gering ist, so fehlt es an Salpeter.

2. Wenn die Konzentration zu hoch und die Menge nicht allzu gering ist, enthält die Kammer sehr viel Salpeter; ist aber die Menge gering, so fehlt es an Dampf.

3. Wenn die Konzentration zu niedrig, aber die Menge gut ist, so hat die Kammer zu viel Dampf. Wenn aber bei niedriger Stärke es auch an der Menge fehlt, so hat die Kammer sehr wenig Salpeter.

Es ist unnötig, zu sagen, daß diese sehr nützlichen Regeln zuweilen sehr irre führen können, da die Umstände ja zu kompliziert sind, wenn man sie nicht durch direkte Beobachtungen des Salpetergehaltes, der Temperatur und der Zusammensetzung der ein- und austretenden Gase nach den später zu gebenden Anweisungen ergänzen würde.

Stinville (D. R.-P. Nr. 144084) bringt in den Bleikammern eine Zirkulation von gekühlter Säure hervor, die bis zu dem Grade verdünnt ist, daß ihre Wasserdampfspannung genügend hoch ist, um den für den Prozeß nötigen Wasserdampf zu liefern. Er verwendet drei Kammern, *a*, *b* und *c*; die Gase gehen aus dem Glover nach *a* hinein und treten aus *c* in den Gay-Lussac aus. Die Bodensäure fließt von *c* nach *b*, von *b* nach *a* und von *a* in ein Gefäß, wo sie mittels einer Wasserschlange abgekühlt und gleichzeitig durch frisches Wasser verdünnt wird; in diesem Zustande wird sie nach Kammer *c* zurückgepumpt.

Parent (Franz. Pat. 449035) befördert die Schwefelsäure aus der letzten Kammer mittels automatisch wirkender Druckfässer und Zerstäuber in die erste Kammer zurück, wo sie abkühlend wirkt und ihr Gehalt an Stickstoffverbindungen für die Reaktion verwertet wird (s. o. S. 915).

Zufuhr von Salpeter.

Es ist ganz klar, daß diejenigen Ingredienzien, aus denen Schwefelsäure aufgebaut wird, nämlich Schwefeldioxyd, atmosphärischer Sauerstoff und Wasser, den Kammern in Verhältnissen zugeführt werden müssen, welche nur innerhalb sehr enger Grenzen schwanken, da irgend welcher größerer Überschuß oder Mangel eines derselben einen entsprechenden Verlust hervorrufen muß. Wenn wir die Menge des Schwefeldioxyds als Ausgangspunkt nehmen, so wird die Zufuhr von Wasser so geregelt, daß eine fast konstante Konzentration der Kammersäure erhalten wird, und in gleicher Weise wird die Zufuhr von Luft durch den Zug in der Art reguliert, daß ein gewisser not-

[1]) The Manufacture of Sulphuric Acid, Liverpool 1882, S. 16.

wendiger Überschuß von Sauerstoff, aber nur dieser, im Austrittsgase gefunden wird. Aber die Sache verhält sich anders mit demjenigen Reagens, welches nicht in die Zusammensetzung des Endproduktes eingeht und nur als Zwischenkörper für die Vereinigung von SO_2, O und HO_2 dient, ohne der Theorie nach am Ende des Prozesses eine wirkliche Veränderung eingegangen zu sein, welches man also heute als „Katalysator" oder richtiger als Pseudokatalysator bezeichnet. Wir reden natürlich von „Salpeter", unter welchem Ausdrucke wir der Kürze wegen alle jene Stickstoffverbindungen verstehen, welche in der Fabrikation der Schwefelsäure eine Rolle spielen, gleichviel in welchem Oxydations- oder Verbindungszustande sie sich in einem gegebenen Augenblicke befinden mögen. Es ist fast selbstverständlich, daß der Säurebildungsprozeß mehr oder weniger schnell durchgeführt werden kann, indem man mehr oder weniger Salpeter zuführt, und daß dies seinen Ausdruck in dem größeren oder kleineren Raume findet, den der Vorgang in Anspruch nimmt. In der Tat kann die Zufuhr von Salpeter in ziemlich weiten Grenzen hin und her schwanken, je nachdem der Kammerraum so voll als möglich ausgenutzt werden soll oder nicht, und bis zu einer gewissen Grenze kann man sagen, daß die Zufuhr von Salpeter im umgekehrten Verhältnisse zu dem gegebenen Kammerraume stehen muß. Aber auch hier bestehen gewisse Grenzen, sowohl nach oben wie nach unten hin. Wenn die Zufuhr von Salpeter zu gering ist, so werden die Reaktionen zu träge und sehr schlimme Folgen treten ein, welche durch keinen noch so großen Kammerraum vermieden werden können; wird aber zu viel zugeführt, so steigt die Temperatur zu hoch, das Kammerblei wird angegriffen und ein Teil des Salpeters kann nicht mehr wiedergewonnen werden, wie wir später sehen werden.

Die Zufuhr von Salpeterverbindungen muß nach ganz verschiedenen Grundsätzen reguliert werden, je nachdem man mit oder ohne Gay-Lussacturm arbeitet. Wenn ohne Gay-Lussac, so kommt es darauf an, nicht zu viel Salpetergase in der letzten Kammer zu haben; denn alles, was aus ihr entweicht, ist faktisch verloren. Man hält daher die vorletzte Kammer noch stark gelb oder rot, um den Säurebildungsprozeß darin zu befördern, dagegen die letzte Kammer nur ganz schwach gelb. Die Bodensäure, welche man ja meist in diesem Falle nur etwa 30° Bé oder noch darunter stark werden läßt (s. S. 930), wird die Salpetergase zum Teil als Salpetersäure absorbieren, und es wird also nicht alles von diesen Stickstoffverbindungen verloren gehen können. Man erreicht diesen Zustand der letzten Kammer hauptsächlich dadurch, daß man ihr ziemlich viel Dampf zuführt; aber man sieht sofort, daß in dieser Kammer eigentlich sehr wenig Arbeit geleistet werden kann, wenn man nicht ganz enorm viel an Salpetergasen verlieren will, denn nur bei reichlicher Gegenwart derselben geht der Prozeß der Oxydation der schwefligen Säure vollständig durch die ganze Kammer vor sich. Man muß daher entweder das eine oder das andere tun: entweder muß man eine große Menge von Salpeter opfern, um auch die letzte Kammer noch gut ausbeuten zu können, oder aber man wird in der letzten Kammer nicht viel arbeiten, und dieselbe gewissermaßen als Salpetergasaufhalter gebrauchen, also in anderen Worten, man wird etwa ein Drittel oder mindestens ein Viertel weniger Schwefel in dem Kammersysteme konsumieren können. Dabei ist aber die letzte Kammer nicht nur ein kostspieliger, sondern auch sehr unvollkommener Salpetergasaufhalter; auch wenn man sie als solchen benutzt, indem

man in der oben beschriebenen Weise darin arbeitet, wird man bei Pyrit nicht viel unter 10 Tle., meist sogar mehr als 10 Tle. Salpeter auf 100 Tle. Schwefel gebrauchen, wenn man ein gutes Ausbringen erzielen will. Bei armen, schlecht brennenden Erzen verbraucht man natürlich noch mehr, entsprechend der überschüssigen Luft.

Es wird aus dem Obigen schon klar sein, wie außerordentlich viel rationeller es ist, mit einem Gay-Lussacturm zu arbeiten; man erspart dabei ein Viertel bis ein Drittel des Kammerraumes, mindestens zwei Drittel des Salpeters und erhält stets auch ein besseres Ausbringen, weil bis zuletzt ein Überschuß von Salpetergasen vorhanden ist und kein Schwefeldioxyd ihnen unoxydiert entgehen kann; man vermeidet auf diesem Wege auch eine Verunreinigung der äußeren Luft in viel vollkommenerer Weise. Die Konstruktion des Salpetergasaufhalters und alles dazu Gehörige ist im vorigen Kapitel beschrieben worden; hier sei nun erwähnt, in welcher Art man die Kammern selbst dabei führt. Gesetzt, man habe ein System von drei Kammern (und man wird alle sonstigen Systeme leicht auf dieses zurückführen können), so wird in der ersten Kammer, in welche ja die frische Salpetersäure sowohl als die Nitrose eingeführt werden — sei es durch Zersetzung von festem Salpeter mit Schwefelsäure hinter den Kiesöfen, oder durch tropfbare Salpetersäure, durch den Gloverturm oder die Kochtrommel oder Kaskaden, mit oder ohne Tambours —, jedenfalls immer ein Überschuß von Salpetergasen sein. Trotzdem wird man die charakteristische gelbrote Farbe, welche das Stickstoffperoxyd im gasförmigen Zustande zeigt, in der ersten Kammer nicht direkt wahrnehmen können, einmal, weil das Schwefeldioxyd darin ebenfalls noch im Überschuß vorhanden ist, und die Stickstoffsäuren immer sofort zu Stickoxyd reduziert werden, also mehr das letztere, farblose Gas vorhanden sein wird, zweitens, weil die in der ersten Kammer am energischsten vor sich gehende Bildung von Schwefelsäure die bekannten schweren weißen Wolken derselben in massenhafter Weise erzeugt, und die Atmosphäre der Kammer daher immer zu trübe ist, um ihre Farbe deutlich erkennen zu können. In der zweiten Kammer dagegen ist die Atmosphäre schon viel klarer, und da hier auch schon weniger Schwefeldioxyd vorhanden ist, so wird schon ein Teil der höheren Stickstoffverbindungen mit ihrer eigentümlichen Farbe darin wahrzunehmen sein. Indessen herrscht doch noch immer so viel Schwefeldioxyd vor, daß die Farbe der zweiten Kammer, durch die Mischung der Gase, nur ein mehr oder weniger rötliches Gelb zeigen wird.

In der dritten Kammer dagegen (bei einem mehrkammerigen System in der letzten, bei einer Einzelkammer im letzten Teile derselben) müssen nun die Salpetergase ganz vorwiegen; es soll hier nur noch sehr wenig Schwefeldioxyd mehr vorhanden sein, und ehe die Gase aus der Kammer in den Gay-Lussacturm austreten, soll das Schwefeldioxyd so gut wie gänzlich aus ihnen entfernt sein. Dies ist eben nur durch einen großen Überschuß von Salpetergasen in der letzten Kammer möglich, und da nebenbei, nach früheren Ausführungen, immer noch Sauerstoff vorhanden ist (meist 5 bis 6 Vol.-Proz.), so wird dieser Überschuß nicht als farbloses Stickoxyd, sondern neben diesem als Stickstoffperoxyd vorhanden sein. Dies wird dadurch bezeugt, daß die letzte Kammer eine tiefrote Farbe zeigt, welche sich manchmal bis zum Undurchsichtigen steigert; selbst in der viel dünneren Schicht, welche die „Laterne“ in dem Abzugsrohre zum Gay-Lussacturm zeigt, muß das Rot oder Orange

noch ganz entschieden sein. In der Kammer selbst soll das Rot nicht ganz durchsichtig, sondern durch Säurenebel trübe erscheinen (s. a. v. S.).

Die Beobachtung der Kammerfarbe kann durch Lüften der Mannlochdeckel auf ihrer Decke oder der Tonstöpsel in ihrer Seite erfolgen, aber in viel bequemerer und namentlich viel genauerer Weise durch die S. 736 erwähnten Glasfenster in der Kammer selbst oder sonstige „Laternen". Sowie man in der letzten Kammer ein Blasserwerden des Gases bemerkt, muß man sofort der Ursache nachspüren; es kann daran liegen, daß sie zu viel oder zu wenig Wasserdampf, oder daß sie zu wenig Salpeter hat; es ist aber immer ein Zeichen, daß etwas fehlt, und man muß nun durch Vergleichung der anderen Symptome, namentlich der Konzentration und des Salpetergehaltes der Tropf- und Bodensäure, wie gleich zu besprechen, die spezielle Ursache des Fehlers ermitteln. Wird die letzte Kammer aber ganz blaß, so kann man mit Sicherheit darauf rechnen, daß man einen großen Verlust an Schwefeldioxyd durch Entweichen desselben erleidet, und auf seinem Wege wird dieses sogar noch im Gay-Lussacturme die darin befindliche Nitrose denitrieren, und solchergestalt auch Verlust an Salpeter verursachen, da das entstehende Stickoxyd in die äußere Luft entweicht. Es ist also mit allen Mitteln dahin zu streben, daß diese Erscheinung nie eintritt.

Außer durch die Farbe kann man die allmähliche Abnahme des Schwefeldioxyds und die Zunahme der Stickstoffsäuren in den Kammergasen, sowie man von vorn nach hinten fortschreitet, auch an anderen Anzeichen erkennen, namentlich am Geruch und an der chemischen Analyse der Gase. Der Geruch ist ein so viel unsichereres und ungenaueres Zeichen als die Farbe, daß es sich gar nicht lohnt, auf denselben näher einzugehen. Die chemische Analyse der Kammergase würde freilich mit Leichtigkeit und Bestimmtheit den Fortschritt der Reaktionen in den einzelnen Kammern zu verfolgen erlauben; aber auch dieses Mittel ist nicht gebräuchlich, und selbst in den besten Fabriken begnügt man sich nur mit zwei Gasanalysen: derjenigen der Röstgase vor Eintritt in das Kammersystem, und derjenigen der Abzugsgase nach Austritt aus dem Gay-Lussacturm. Auch dazwischen die Kammergase zu analysieren, wäre sehr umständlich und ist auch unnötig, weil die Farbe der Gase eben einen in dieser Hinsicht genügenden Aufschluß gewährt.

Neben der Konzentration der Kammersäure ist es nun von großer Wichtigkeit, sie auch auf ihren Gehalt an Stickstoffsäuren zu prüfen, und diese Prüfung bildet eine notwendige Ergänzung zur Beobachtung der Kammerfarbe. Freilich ist der Gehalt der Kammersäure (unter normalen Umständen) an salpetriger Säure, oder vielmehr an Nitrosylschwefelsäure, und an Salpetersäure so gering, daß eine quantitative Bestimmung derselben nach gewöhnlichen Methoden sehr ungenau ausfällt, namentlich weil hier die anderweitigen Verunreinigungen störend einwirken. Für die Praxis genügt aber auch schon eine ganz einfache und im Augenblick anzustellende kolorimetrische Probe, am besten mit Eisenvitriollösung. Wenn man letztere auf die in einem Probierzylinder befindliche unverdünnte Kammer- oder Tropfsäure mit Vorsicht aufgießt, so daß die Flüssigkeiten sich nicht mischen, so entsteht, bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren, ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch größerem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt

sogar dann leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Bei einiger Übung gewinnt man aus dem Aussehen der Probe ein sehr gutes Urteil über ihren verhältnismäßigen Salpetergehalt, wobei man natürlich immer genau unter gleichen Umständen arbeiten muß. Ich selbst verfuhr bei einem System von vier Kammern folgendermaßen. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagierzylindern von 13 cm Höhe wurde, so oft die Probe gemacht werden sollte (mindestens einmal, besser zweimal täglich), in der Weise benutzt, daß dem Augenmaße nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Zylinder mit der Bodensäure und ein anderer mit Tropfsäure aller Kammern in regelmäßiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt wurde. Zugleich wurde die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuß des Reagiergestelles geschrieben. Die Proben konnten dann sofort oder nach beliebiger Zeit und an beliebigem Orte in der Weise geprüft werden, daß man auf jedes einzelne Glas vorsichtig etwa 1 cm hoch eine konzentrierte Lösung von Ferrosulfat goß, welche gar nicht eisenoxydfrei zu sein braucht. Durch bloßes Beobachten der dabei entstehenden Farben, in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, sowohl für die Kammer- als für die Tropfsäure, in Verbindung mit der darunter geschriebenen Grädigkeit und in Verbindung mit der Kammergasfarbe selbst wurde schon ein ganz deutliches Bild des Kammerprozesses, wie er gerade vor sich ging, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung des Schwefeldioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig; von der Kontrolle der Nitrose usw. wird erst später die Rede sein.

Bei Gegenwart von Selen ist die Eisenvitriolprobe schwieriger auszuführen, gelingt aber bei einiger Übung ebenfalls.

Man kann nun für die Reaktionen, welche die verschiedenen Säureproben aus den Kammern und den Tropftischen zeigen sollen, folgende Regeln aufstellen. Im allgemeinen sollen alle Tropfsäuren (bei inneren Tropftischen) bedeutend mehr Stickstoffsäuren zeigen, als die entsprechenden Bodensäuren. Die ersteren repräsentieren ja den Vorgang in der Kammeratmosphäre, während die letzteren durch ihre größere Verdünnung auf den Salpetergehalt einwirken müssen und sollen. Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaktion auf salpetrige Säure zeigen; tut sie dies doch, so ist es ein sehr starkes Anzeichen, daß man die Zufuhr von Salpeterverbindungen vermindern darf; jedoch muß man erst darauf achten, ob nicht etwa die Tropfsäure dieser Kammer umgekehrt keine oder geringe Reaktion mit Eisenvitriol gibt; denn dies deutet darauf, daß zu wenig Wasserdampf in der Kammer vorhanden ist, und daß sich die salpetrige Säure als Kammerkristalle in der Bodensäure niedergeschlagen hat. In der Regel wird dies auch durch die hohe Grädigkeit beider Säuren bestätigt werden, und es muß alsdann etwas mehr Dampf in dieser Kammer gegeben werden. Wenn aber beide Proben aus der ersten Kammer auf Stickstoffsäuren reagieren, so vermindert man die Zufuhr von Salpeter, gesetzt, man habe sie nicht gerade eben vergrößert, weil die hinteren Kammern nicht genug davon zeigen; in diesem Falle muß man mit dem Abbrechen an Salpeter warten, bis die hinteren Kammern sich ganz erholt haben. Es ist übrigens zu bedenken, daß eine sehr geringe Menge von Salpeter, die man durch

feinere Reagenzien nachweisen kann, auch in der Säure der ersten Kammer fast nie fehlt; wir reden hier nur von solchen Mengen, die schon durch obige einfache Reaktion angezeigt werden.

Bisweilen riecht sogar die Säure der ersten Kammer umgekehrt nach Schwefeldioxyd; in irgend erheblichem Grade darf sie dies auch nicht tun, sonst fehlt es an Salpeter.

Die mittleren Kammern sollen schon eine schwache Reaktion auf salpetrige Säure in der Bodensäure und eine stärkere in der Tropfsäure zeigen; die letzte Kammer aber jedenfalls eine wenigstens mäßig starke Reaktion darauf in der Bodensäure und eine ganz starke Reaktion in der Tropfsäure. Auch in diesem Falle kann eine Abweichung von der Regel aus mehreren Ursachen erforderlich sein. Es kann z. B. die letzte Kammer blaß sein und dabei doch ihre Bodensäure starke Salpeterreaktion geben. Dies kann eintreten, sowohl wenn man zu viel als wenn man zu wenig Dampf in der Kammer hat; wenn nämlich die Bodensäure zu stark und zu wenig Dampf in der Kammer ist, so wird sich zu viel salpetrige Säure in ihr auflösen; ist aber zu viel Dampf da, so wird die Erscheinung eintreten, welche man in Kammern ohne Gay-Lussacturm absichtlich herbeiführt; es wird nämlich Salpetersäure entstehen und sich in der Bodensäure auflösen. Beiden Fehlern ist leicht abzuhelfen, wenn man in der letzten Kammer nicht unter 45° Bé und nicht über 51° Bé geht; es kann jedoch manchmal am ungenügenden Zug liegen. Wenn umgekehrt die letzte Kammer noch rot erscheint, und selbst die Tropfsäure noch Salpeterreaktion gibt, die Bodensäure aber nicht mehr, so ist dies ein Warnungssignal, welches unverzüglich beachtet werden muß, und man muß sofort mehr Salpeter dem System zuführen; sonst wird man bald auch die Kammer selbst erblassen sehen. Wenn beide Zeichen zusammen stimmen, also blasse Kammer und Aufhören oder Schwachwerden der Salpeterreaktion in der Säure, so könnte dies immer noch Wirkung von ganz übermäßiger Dampfzufuhr sein; selten jedoch wird es davon herrühren, weil man ohnehin der letzten Kammer wenig Dampf gibt, und es gibt dann nur drei Erklärungen: zu wenig Zug, zu viel Zug oder Salpetermangel. Ob zu wenig Zug vorhanden ist, zeigt am sichersten eine Sauerstoffbestimmung in dem Austrittsgase, ob zu viel, eine Schwefeldioxydbestimmung in den Röstgasen; bei sehr undichten Kammern aber, welche eigentlich schon stillgelegt werden sollten, dringt Luft in dieselben direkt ein und ist dann am besten durch den zu hohen Sauerstoffgehalt im Austrittsgase nachzuweisen. Wo man keine Gasanalyse macht, hält man sich an die oben angegebenen äußeren Merkmale zur Beurteilung des Zuges; dabei kann man sich freilich sehr viel leichter täuschen, als an der Hand der Gasanalyse. Wenn zu wenig Zug vorhanden ist, so findet das Stickoxyd nicht genug Sauerstoff vor, um sich höher zu oxydieren; es ist farblos, geht wegen seiner geringen Löslichkeit in selbst starker Schwefelsäure fort, und ist ganz und gar verloren. Diese Erscheinung wird am sichersten durch das Auftreten roter Dämpfe beim Austritt aus dem Schornstein erkannt, weil nämlich dort das Stickoxyd in Berührung mit dem Sauerstoff sich höher oxydiert, während die Kammern selbst, weil es dort an Sauerstoff fehlt, blaß werden. Ist aber zu viel Luft vorhanden, so führt sie die Stickstoffsäuren mechanisch fort, und die Kammern werden dadurch ebenfalls blaß; daneben geht auch Schwefeldioxyd fort, weil ihm keine Zeit gelassen wird, sich zu oxydieren.

Eine ungenügende Schwefelsäurebildung in den Kammern aus irgend welcher Ursache, z. B. Salpetermangel, oder Einströmen von Luft in Ritzen der Kammerwände und Fortführen von Gasen, wird häufig auf die Kiesöfen zurückwirken, indem wegen verminderter Kondensation von Gasen ein verminderter Zug aus den Öfen nach den Kammern stattfindet. Es werden dann alle Erscheinungen eintreten, welche in den Kiesöfen durch sehr schlechten Zug hervorgerufen werden, namentlich unvollkommene Röstung und Sauenbildung, welche ihrerseits den Zug noch mehr abschwächt. Man wird dann am besten so viel Salpeter als möglich einführen, um bessere Schwefelsäurebildung zu erzwingen, und nötigenfalls sogar die Beschickung der Kiesöfen vermindern.

Wenn aber die letzte Kammer bei sonst richtigem Zuge blaß wird, und ihre Säure wenig Salpeterreaktion gibt, so liegt es eben am Salpeter, und man muß dessen Zufuhr verstärken, bis das normale Verhältnis eingetreten ist. Bestätigt wird dies dann durch die Analyse der Nitrose werden, die man nach den S. 411 ff. beschriebenen Methoden vornehmen kann, und wenn für diesen Fall wesentlich die Titrierung mit Kaliumpermanganat (S. 425) angewendet wird. Freilich wirken oft mehrere Umstände zusammen und machen den Vorgang kompliziert; wenn z. B. zu wenig Zug vorhanden war, so daß statt des richtigen Gemisches von NO und NO_2 ein Überschuß von Stickoxyd und daneben gar Schwefeldioxyd in den Gay-Lussacturm kommen, so wird man, neben Verstärkung des Zuges, auch mehr Salpeter geben müssen, um den Verlust zu ersetzen. Ganz genau ebenso, wenn die Salpetergase durch zu viel Luft mechanisch fortgespült worden sind, wobei auch, wegen ihrer großen Verdünnung, der Gay-Lussacturm sie nicht vollständig zurückhalten kann; auch dann wird man nicht nur den Zug mäßigen, sondern daneben auch zunächst mehr Salpeter einführen müssen, bis alles in Ordnung ist.

Ein Überschuß an Salpeter zeigt sich in einer zu dunklen Farbe der Kammer, in zu starkem Salpetergehalt der Säuren und durch die Tatsache, daß in der Gay-Lussacsäure Salpetersäure auftritt, was eine Folge der unstatthaften Bildung von „freiem“ Stickstoffperoxyd (vgl. weiter unten) in der letzten Kammer ist.

Wie man sieht, ist fast in allen Fällen, wo in den Bleikammern etwas falsch geht, eine vermehrte Zufuhr von Salpeter wenigstens zeitweise notwendig, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, wenn auch die beiden anderen Regulatoren, Wasserdampf und Zug, immer zugleich berücksichtigt werden müssen; es ist also von großer Wichtigkeit, daß man die Möglichkeit besitze, zu Zeiten eine viel größere Menge von Salpetersäure in die Kammern einzuführen, als im regelmäßigen Betriebe notwendig ist, und jede Fabrik muß darauf eingerichtet sein. Sollte dies nicht in genügendem Maße der Fall sein, sollte man, ohne Gefahr für die Kammern, nicht so viel Salpeter einführen können, als die Not gebietet, so bleibt nichts übrig, als die Schwefel- oder Kiesverbrennung auf einige Zeit zu beschränken, also der Kammer nicht zu viel zuzumuten, und ihr Zeit zur Erholung zu geben.

In einigen der bestgeleiteten Fabriken hält man es nicht für hinreichend, die Salpeterzufuhr nur nach der Farbe der Kammern, dem Probieren der Tropfsäuren usf. zu beurteilen, sondern es ist das System eingeführt, die Gesamtmenge der im Kammersysteme vorhandenen Stickstoffsäuren, also den Betrag der den Glovertürmen zugeführten Nitrose, deren Gehalt an

Salpeter und die Menge des frisch zugeführten Salpeters fortwährend zu bestimmen und mit dem verbrannten Schwefel zu vergleichen, um die Menge des in den Kammern zirkulierenden Salpeters so konstant wie möglich zu halten. Als ein Beispiel, wie man diese Rechnung aufstellen kann, geben wir folgende Zahlen aus der wirklichen Tagesarbeit einer gut geführten Fabrik.

	System Nr. I kg	System Nr. II kg
Schwefelkies verbraucht	10 812	10 000
Schwefel darin wirklich verbrannt (nach Abzug der Abbrände)	4 993	4 735
Nitrose verbraucht	10 138	10 268
Durchschnittsgehalt derselben in Prozenten Salpetersäure von 36° Bé	4,86	4,37
Äquivalent in Salpetersäure 36° Bé	493	449
Frisch eingeführte Salpetersäure 36° Bé	200	186
Gesamte Salpetersäure 36° Bé	693	635
Entsprechend 96proz. Salpeter	520	476
96proz. Salpeter für je 100 Tle. verbrannten Schwefel	10,4	10,1

Die eben angeführte Menge, also etwa 10 Tle. Salpeter auf 100 Tle. Schwefel, muß man als ein Minimum ansehen, welches nur bei sehr ausgiebigem Kammerraume, etwa 1,5 cbm pro Kilogramm Schwefel, zulässig ist. Bei weniger Kammerraum wird viel mehr Salpeter, nämlich 15 bis 20 Proz. des verbrannten Schwefels, bei der „Intensivproduktion" sogar bis 25 Proz. durch das System hindurchgeführt; aber man muß dann stets einen entsprechend größeren Salpeter-Wiedergewinnungsapparat anwenden, um zu große Verluste zu verhüten.

Pemberton[1]) führt für ein mit Schwefel arbeitendes System eine in diesem zirkulierende Menge von 15,6 Tln. Salpeter auf je 100 Tle. verbrannten Schwefel bei 1 cbm Kammerraum an, wobei ein Gay-Lussac vorhanden war. In drei anderen Systemen ohne Gay-Lussac wurden 8 bis 10 Tle. Salpeter verbraucht, aber mit 1,7 bis 2,2 cbm Kammerraum. Da er keine Angaben über das Ausbringen macht, sind seine Zahlen nicht viel wert.

Nach Mitteilungen Benkers (1902) soll die Gesamtmenge des als Nitrose und frische Salpetersäure im Systeme zirkulierenden Salpeters bei Intensivbetrieb = 20 Tln. Salpetersäure von 36° Bé (= 13 Tln. $NaNO_3$) auf je 100 Tle. in 24 Stunden verbrannten Schwefels sein. Bei sehr gut konstruierten Apparaten kommt man mit 12 bis 14 Tln. Salpetersäure aus, bei schlechteren muß man auf 24 steigen. Bei richtig gebauten, schmalen Kammern und den anderen von ihm empfohlenen Maßregeln (S. 766) kann man mit 20 Tln. Salpetersäure auf 100 Tle. Schwefel (oder 200 Tle. Kies) pro Kubikmeter 8 bis 9 kg 53° Säure machen, bei breiten Kammern usw. aber nur 5 bis 6 kg. Er legt bei Inbetriebsetzung neuer Systeme das größte Gewicht auf diese Regulierung des Gesamtsalpeters.

Vergiftung durch nitrose Gase. Schubert[2]) weist auf die Häufigkeit und Gefährlichkeit der Nitrosevergiftungen hin, die oft erst mehrere

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 414. — [2]) Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1911, Nr. 15; Chem.-Ztg., Rep. 1912, S. 26.

Stunden nach dem Einatmen der Gase auftreten. Er empfiehlt als Schutzmaßnahmen bequeme, lüftbare, mit Ableitung für Abwässer ausgestattete Lager, Einführung von Entnahmevorrichtungen, Anbringung einer Sandkiste zum Bedecken ausgelaufener Säure und eines Vorrates von Salmiakgeist (1 : 10 Wasser), um Tücher damit zu befeuchten und bei Vergiftungsgefahr vor den Mund zu halten.

Spezielle Vorschläge für die Zufuhr des Salpeters. Ein Vorschlag der Chemischen Fabrik Javel (Engl. Pat. 1752 von 1882) scheint mehr Beachtung zu verdienen, als er gefunden hat. Man soll den Salpeter nicht nur in die Hauptkammer einführen, wo die Temperatur dadurch übermäßig hoch steigen kann, sondern ein wenig davon auch in die hinteren Kammern, deren Temperatur manchmal zu niedrig ist. Selbst die zur Speisung des Gay-Lussacturmes dienende Säure sollte ein wenig Salpeter enthalten, um das Entweichen von Schwefeldioxyd unmöglich zu machen.

Ein ähnlicher Vorschlag ist derjenige der United States Chemical Company zu Camden, N. Y. (Amer. Pat. 325262 von 1885), nitrose Dämpfe in die letzte Kammer einzuleiten, eventuell nach vorherigem Einleiten von Wasserdampf, um einer zu starken Reduktion der Stickstoffoxyde entgegenzuwirken.

Benker (Engl. Pat. 1168 von 1895) verfährt umgekehrt. Er saugt mittels eines Injektors etwas Gas aus dem Anfange der ersten Kammer und drückt dieses in die letzte Kammer ein. Dies läßt sich nach direkten Mitteilungen Benkers von 1902 nicht tun, wenn der Weg von der ersten zur letzten Kammer zu lang ist, weil dann die SO_2 schon im Verbindungsrohre in Schwefelsäure übergeht. Auf diesem Wege werde der Prozeß in der letzten Kammer wieder etwas belebt; die Kammer werde weniger angegriffen und die Untersalpetersäure reduziert, was für die Kondensation im Gay-Lussac wichtig ist. Beim Abstellen des Injektors werden die Endgase sofort stark gelb.

Dieses Verfahren wird bei gewöhnlichem Betriebe unnötig sein, in vielen Fällen vielleicht sogar schädlich wirken, aber bei „Intensivbetrieb“ günstig sein, wo viel N_2O_4 in der letzten Kammer ist. Vgl. auch Kienlen, Monit. Scient. 1895, S. 321.

Die (schweizerische) Société le Nitrogène (Franz. Pat. 404071) ersetzt die Salpetersäure im Bleikammerverfahren durch ein Gemisch von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, wie man es durch gründliche Sättigung von konzentrierter Schwefelsäure (etwa $75\,SO_3$ auf $25\,H_2O$) mit nitrosen Gasen erhält, die mit einem großen Überschusse von Luft oder eines indifferenten Gases gemischt sind.

Temperatur der Kammern.

In jeder Schwefelsäurefabrik ist die Kammertemperatur der Gegenstand fortwährender Beobachtung des Betriebsführers und es wird allgemein als feststehend angesehen, daß ein regelmäßiger und sparsamer Betrieb unbedingt erheischt, die Temperatur auf einer bestimmten Höhe zu erhalten, welche nicht nur in verschiedenen Teilen desselben Systems eine andere ist, sondern auch für die analogen Teile verschiedener Systeme bedeutend schwanken kann, welche aber für gleiche Stellen immer so gleichmäßig und

konstant wie möglich gehalten werden sollte. Allerdings gibt es große Unterschiede in der Sorgfalt, mit der die Temperaturbeobachtungen angestellt werden. In Deutschland sind schon seit vielen Jahren Thermometer an verschiedenen Stellen der Kammern angebracht worden, meist in der Nähe der Tropftische (S. 735), und ihre Ablesungen werden regelmäßig notiert. In Frankreich und besonders in England ist dies viel weniger der Fall gewesen; selbst in großen und sonst gut geleiteten Fabriken fand man zuweilen gar keine Kammerthermometer und man hielt es dort noch in neueren Zeiten für genügend, die Temperatur der Kammern durch Befühlen des Bleies mit der Hand zu probieren. Es ist kaum nötig, zu sagen, daß ein solches Verfahren durchaus unrichtig ist, und daß die unbedeutenden Kosten und die Mühe der Anbringung und Beobachtung von Thermometern nie gescheut werden sollten. Dies hat gar nichts mit der Frage zu tun, ob eine gewisse Temperatur die der Theorie nach beste für die Schwefelsäurefabrikation ist oder nicht, und ob diese als Ursache oder als Wirkung eines vorteilhaften Kammerbetriebes anzusehen ist; denn es besteht keine Meinungsverschiedenheit darüber, daß alle Ursachen, welche einen fehlerhaften Prozeß zur Folge haben, entweder direkt oder indirekt die Kammertemperatur beeinflussen, und daß die Beobachtung der letzteren mithin eines der wichtigsten Kennzeichen für die Betriebsführung bildet.

Bedeutende Meinungsverschiedenheiten bestehen über die Frage, welches die beste Temperatur für den Kammerprozeß sei; aber über einige allgemeine Tatsachen besteht kein Zweifel. So nimmt immer die Temperatur der einzelnen Kammern von vorn nach hinten, und natürlich noch mehr die der hinteren Kammern gegenüber den vorderen ab. Aber alle diese Unterschiede sollen freilich bei richtigem Gange konstant bleiben. Die vorderste erste Kammer wird meist so heiß sein, daß man nicht längere Zeit die Hand darauf halten kann, etwa 50 bis 65° C; bei Abwesenheit von Kühlröhren, Gloverturm usw. wird die Hitze so groß sein, daß man die Kammerwandung gar nicht berühren kann, ohne sich zu verbrennen; freilich wird dann auch die Kammer nicht sehr lange dauern. Die zweite Kammer wird meistens außen Blutwärme oder nicht viel darüber zeigen; die Thermometer mit Kugel innerhalb der Kammer zeigen 40 bis 60°. Die dritte Kammer, wenn sie die letzte ist, wird außen der Hand gegenüber sehr wenig, oft gar keine höhere Temperatur als die der äußeren Luft anzeigen; im Inneren schwankt sie von 40 bis 30° und darunter.

In der Außiger Fabrik zeigte im September die Vorkammer 60°, die große Kammer am Anfang 45°, am Ende 43°, die erste Nachkammer 30°, die letzte (ohne allen Dampf) 20°. Zu Oker zeigten nach Bräuning die Vorkammern im Winter zwischen 60 und 69°, die Hauptkammer im vorderen Teile 25 bis 31°, im hinteren Teile 19 bis 25°, die Nachkammern 0 bis 10° C; im Sommer stellte sich die durchschnittliche Temperatur vorn um 10 bis 15°, hinten um 5 bis 10° höher.

In Stolberg (1902) beträgt die Temperatur im obersten Teile der Kammern im Sommer höchstens 70 bis 80°, im Winter 10 bis 15° weniger.

Zu Salindres wird die Hauptkammer im Sommer auf etwa 65°, im Winter auf 55° gehalten, entgegengesetzt der Behauptung von Favre[1]),

[1]) Monit. Scient. 1876, S. 272.

wonach in Südfrankreich der Kammerprozeß bei 65° schon gestört sei. Allerdings ziehen viele tüchtige Betriebsführer es vor, die Hauptkammer möglichst zwischen 50 und 60° zu halten.

Nach Dr. Stahls Notizen war die Temperatur in einem aus drei Kammern bestehenden Systeme, gespeist von einem Rohschwefelofen ohne Gloverturm, aber mit Abdampfpfannen für Säure (S. 440), wie folgt:

In der ersten Kammer, nahe an der Eintrittsstelle des Gases, 80 bis 90° C, je nach der Außentemperatur.

In der zweiten (der Haupt-) Kammer in der Mitte 50 bis 60°.

In der dritten im Sommer 10°, im Winter 20° über der Außentemperatur.

Die zahlreichen Beobachtungen von Crowder[1]) ergeben nichts Erhebliches.

Die Meinung von H. A. Smith, wonach die beste Kammertemperatur näher an 100° liegen würde, basiert nicht auf triftigen Gründen, und wird wohl von sehr wenig Praktikern geteilt; im Gegenteil nimmt man allgemein an, daß so hohe Temperaturen dem Blei sehr schaden, und vermeidet sie deshalb sorgfältig. In Europa dürften wohl 90 oder 95° die höchste irgendwo zu findende Temperatur sein; in Amerika fand ich allerdings an einem Orte, wo Zinkblende gebrannt wurde, 110°, und man behauptete sogar, daß diese Kammer (natürlich die erste des Systems) weniger als die letzte leide. Da aber dort nur wenige Betriebsjahre vorlagen, so wird man diese Angabe nicht als abschließend annehmen können.

Als untere Temperaturgrenze betrachtet Schwarzenberg in der ersten Kammer eine Temperatur von 40 bis 50° C und er führt als Gründe dafür an, daß die Menge Wasser, welche zur Bildung von SO_4H_2 und $3\,H_2O$ erforderlich ist, sonst nicht im dampfförmigen Zustande verbleiben würde, sondern durch seine Kondensation verdünnte Schwefelsäure entstehen und dabei Salpetersäure verdichtet, also für den Prozeß nutzlos werden würde. In Übereinstimmung damit habe man auch gefunden, daß beim Beginn des Betriebes einer Schwefelsäurefabrik der Prozeß bei kalter Witterung langsamer in regelmäßigen Gang kommt als bei warmer, und daß bei bedeutender Abkühlung der Bleikammern, infolge von kalter Witterung oder von Störungen des Prozesses, die produzierte Schwefelsäure schwächer wird und Salpetersäure aufnimmt. In kalten Klimaten sei deshalb im Winter der relative Verbrauch an Salpetersäure größer als im Sommer. Diese Behauptung von Schwarzenberg kann ich aber weder aus eigener Erfahrung bestätigen, noch habe ich sie von anderen sehr erfahrenen Praktikern bestätigen hören. Wenn die Temperatur der Kammer nicht gerade so weit sinkt, daß Eis in ihr entsteht (wie es bei Nachkammern ohne Dampf vorkommen kann), so kann man keinen Mehrverbrauch an Salpeter im Winter konstatieren. Im Gegenteil habe ich in sämtlichen guten Fabriken, welche ich besucht habe, es bestätigt gefunden, daß man im Winter regelmäßig weniger Salpeter als im Sommer braucht, und daß man überhaupt in der kälteren Jahreszeit besser arbeitet.

Wir haben auch gesehen (S. 763), daß es ein Irrtum ist, wenn man annimmt, es sei die Hauptmenge des Wassers als wirklicher Dampf in der Kammeratmosphäre vorhanden.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 301.

Ein sehr merkwürdiger Fall ist in Freiberg vorhanden, wo die Abkühlung der Röstgase behufs Verdichtung der arsenigen Säure so weit getrieben wird, daß die Temperatur der Gase auf diejenige der äußeren Luft sinkt und im Winter die Gase oft mit 0° in die Kammern kommen. Trotzdem bemerkt man keinen Nachteil davon und wendet keine besonderen Vorrichtungen oder Maßregeln an; in der ersten Kammer steigt die Temperatur bald auf 60° und darüber.

Andererseits kann man nicht bezweifeln, daß es jedenfalls eine obere Grenze gibt, über welche die Kammertemperatur nicht gehen sollte. Wir haben im 3. Kapitel (S. 373) gesehen, daß nach Sorels Beobachtung bei manchen Gasmischungen eine verhältnismäßig geringe Temperaturzunahme, von 70 auf 80°, hinreicht, um die Oxydation von NO zu N_2O_3 in eine Reduktion von N_2O_3 zu NO umzuwandeln. Leider kennen wir bisher die Bedingungen des Prozesses noch nicht genau genug, um die obere Grenze der Kammertemperatur irgendwie näher a priori feststellen zu können.

Unter normalen Umständen wird die Temperatur der ersten (Haupt-) Kammer ein direktes Verhältnis zu der dem System aufgebürdeten Arbeit haben. Während bei dem gewöhnlich gegebenen Kammerraume von 1,2 cbm pro Kilogramm Schwefel die Normaltemperatur, wie oben erwähnt, gleich 50 bis 60° oder höchstens 65° gesetzt werden kann, steigt sie bei Intensivproduktion (0,9 bis 0,75 cbm Kammerraum pro Kilogramm in 24 Stunden verbranntem S) auf 80° beim Eintritt und später auf 90 bis 95°; selbst beim Austritt steht sie dann noch 15 bis 20° über derjenigen der äußeren Luft.

Eine Beeinflussung der Kammertemperatur erfolgt durch verschiedene Ursachen. Sie wird erhöht durch die Hitze der Röstgase, durch diejenige des eingeführten Wasserdampfes und (in viel höherem Verhältnisse) durch die chemischen Reaktionen des Säurebildungsprozesses; in wärmeren Ländern und bei unbeschützten Kammern auch durch die Sonnenwärme (Insolation). Ein Teil dieser Wärme wird den Kammern wieder entzogen durch Ausstrahlung von den dünnen und gut leitenden Bleiwänden, durch die in den Austrittsgasen und die in der abgelassenen Säure enthaltene Wärme. Der Verlust durch Ausstrahlung wird je nach der Jahreszeit, dem Winde usw. wechseln, aber natürlich weit weniger bei in Gebäuden eingeschlossenen, als bei dem Wetter ausgesetzten Kammern. Da für einen gegebenen Zeitpunkt sowohl dieser Einfluß als auch die Zufuhr von Wärme durch die Röstgase und der Verlust daran durch die Austrittsgase und die abgelassene Säure nur wenig schwanken, so wird die innere Temperatur fast ganz von der Intensität der chemischen Reaktionen abhängen (vgl. weiter unten die Beobachtungen von Lunge und Naef, sowie diejenigen von Eschellmann).

Benker (Mitt. von 1902) verwendet stets zwei Thermometer, das eine durch die Kammerwand ins Innere gehend, das andere außen freihängend, um den Unterschied zwischen innerer und äußerer Temperatur zu beobachten. Je ein solches Paar befindet sich am Anfange der ersten Kammer und in der Mitte der letzten Kammer. Je größer der Temperaturunterschied des ersten, und je kleiner er beim letzten Paare ist, desto besser arbeitet der Apparat. Sinkt die Temperatur vorn, so steigt sie stets hinten, so daß die Summe der beiden Differenzen stets ziemlich gleich hoch bleibt. Bei einem hinteren Temperaturunterschied von etwa 10° ist der Gang ausgezeichnet; 18 bis 20° Unterschied an dieser Stelle sollten nie überschritten werden. — Ich möchte

in der Tat dieses System der Doppelthermometer sehr empfehlen, wobei als Betriebsnotiz nicht die absolute Kammertemperatur, sondern der Unterschied zwischen dieser und der Außentemperatur gilt.

Die eben erwähnten Tatsachen beweisen an und für sich den schon früher aufgestellten Satz, daß häufige Temperaturbeobachtungen von großer Wichtigkeit für die richtige Führung des Kammerbetriebes sind. Obwohl die Temperaturen der einzelnen Teile des Apparates in verschiedenen Fabriken sehr voneinander abweichen, so sind sie doch in einem und demselben Kammersysteme bei regelmäßigem Betriebe fast konstant, und gerade aus diesem Grunde ist ein irgend erhebliches Fallen oder Steigen des Thermometers, etwa um 5°, ein sicheres Zeichen, daß irgend etwas nicht in Ordnung ist und nachgesehen werden sollte. Dieses Anzeichen ist um so wertvoller, als es augenblicklich bemerkt wird, ohne Analysen oder Zeitverlust zu beanspruchen, und jedem Arbeiter ohne Hilfe eines Chemikers zu Gebote steht.

Eine der am gründlichsten durchgeführten Untersuchungen der Temperaturen an verschiedenen Stellen eines Kammersystems ist in der Fabrik zu Ütikon am Zürichsee von Lunge und Naef gemacht worden[1]). Jeden Tag wurden drei Ablesungen gemacht, und im folgenden sind die Durchschnittsergebnisse angeführt, sowohl (A) für schwachen Gang (Einsatz 4400 kg Pyrit für 3650 cbm Kammerraum, oder 1,8 cbm pro Kilogramm Schwefel) als auch (B) für starken Gang (Einsatz 6000 kg Pyrit oder 1,3 cbm Kammerraum). Auch ist die Stärke der neben den Thermometern aufgefangenen Tropfsäuren angegeben. Die äußeren Schwankungen der hier nur im Durchschnitt gegebenen Kammertemperaturen betrugen nur 3 bis 4°. Die äußere Lufttemperatur schwankte viel mehr, nämlich von 3 bis 17° bei der 14tägigen Versuchsreihe A, und von 5 bis 20° bei der 10tägigen Versuchsreihe B; aber dies beeinflußte nur die letzte Kammer. Alle Kammern waren gleich breit und hoch (7,1 × 7,0 m), aber die Länge der ersten Kammer betrug 42 m, der zweiten Kammer 20 m, der dritten Kammer 11 m.

	A Schwacher Gang		B Starker Gang	
	Temperatur	Säure Grade Bé	Temperatur	Säure Grade Bé
Rohr vom Gloverturm kommend	65°	—	75°	—
Vorderwand der ersten Kammer unten	60	55	69	55
Mitte der ersten Kammerlangwand oben	60	52	71	53
„ „ „ „ mitten . . .	61,8	—	73	—
„ „ „ „ unten	64,5	53	76	53
Rohr zwischen erster und zweiter Kammer . . .	45	54	57	—
Zweite Kammer unten	32	53	41	53
Rohr zwischen zweiter und dritter Kammer . .	27	—	35	54
Dritte Kammer	19	53	24	53
Äußere Luft	9	—	12	—

Hiernach bestand ein Unterschied von 9 bis 12° in der Temperatur zwischen schwachem und starkem Gange. Sehr deutlich wurde sie durch die

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 17.

Menge der Salpetergase beeinflußt; bei stark gefärbter Kammer war sie im vorderen Teile sehr hoch, hinten niedriger, während bei blasser Kammer der Unterschied geringer war, indem die Reaktion sich gleichmäßiger über die Kammer verteilte. Oben in der Kammer sind die Gase um 4 bis 5° wärmer als unten, aber die Gasanalyse zeigte, daß die wärmeren Gase nicht reicher an SO_2 und O als die kälteren waren.

Weitere Versuche wurden über die Abkühlung durch die Kammerwände gemacht. Folgendes sind die Durchschnitte von siebentägigen Beobachtungen in Entfernungen von 25, 10 und 5 cm von der Kammerwand, bei einer äußeren Durchschnittstemperatur von 19°.

	Entfernung von der Kammerwand		
	25 cm Grade	10 cm Grade	5 cm Grade
Rohr vom Gloverturm kommend	78	—	—
Vorderwand der ersten Kammer	72	71	69
Mitte der Längswandkammer unten	74	73	70
„ „ „ mitten	76	75	73
„ „ „ oben	80	79	77
Zweite Kammer	52	51	50
Dritte „	33	33	33

Bei einer Lufttemperatur von 19° betrug daher die Abkühlung zwischen 5 und 10 cm von der Kammerwand nur 2°, zwischen 10 bis 25 cm nur 1°. Bei niedrigen Außentemperaturen würde die Abkühlung natürlich etwas stärker sein. Größere Unterschiede fanden sich, als folgende Beobachtungen im Zentrum (d. h. der Mittellinie der Länge nach) der Kammer gemacht wurden, indem man durch die Kammerdecke ein Maximumthermometer mittels eines Drahtes herabließ und an den übrigen Stellen vorher ablas. Die Tabelle gibt die Durchschnitte von 10 Beobachtungen, bei einer äußeren Durchschnittstemperatur von 18°.

Rohr vom Gloverturm kommend	73°
Vorderwand der ersten Kammer	69
Mitte der Längswand, 25 cm von der Wand, unten	70
„ „ „ 25 „ „ „ „ mitten	72
„ „ „ 25 „ „ „ „ oben	76
„ „ „ Zentrum der Kammer, unten . . .	75
„ „ „ „ „ „ mitten . . .	78
„ „ „ „ „ „ oben	80
Zweite Kammer	50
Dritte „	29

Dies zeigt einen Unterschied von 5° zwischen der Mittellinie und einer 25 cm von der Seitenwand entfernten Stelle, so daß 8° zwischen der Mittellinie und der Wand herauskommen. Hiernach scheint es, daß der warme Gasstrom in der Mittellinie weniger schnell als an den Wänden fortschreitet, und dies stimmt mit der Tatsache, daß im Zentrum der Prozentgehalt an SO_2 und O größer, die Reaktion also weniger fortgeschritten ist, als nahe an den Seitenwänden in demselben Querschnitt der Kammer. Dies würde sowohl

zu der später zu erwähnenden Theorie von Abraham, wonach die Gase sich in einer Spirallinie fortbewegen, als auch zu derjenigen von Sorel stimmen, wie wir weiter unten sehen werden.

Die erwähnten Beobachtungen zeigen deutlich, daß die chemischen Reaktionen eine Temperaturerhöhung hervorbringen, da die Wärme der Gase in der Mitte der ersten Kammer nahe an der Decke selbst diejenige der vom Gloverturm kommenden Gase übersteigt, trotz der kühlenden Wirkung der Luft an jener 22,5 m von der Vorwand befindlichen Beobachtungsstelle. Dies wird durch spezielle Beobachtungen in dem ersten Teil der Kammer bestätigt, wo die Säurebildung am lebhaftesten ist:

	unten	mitten	oben
10 m von der Vorderwand . . .	80,5°	83°	81°
20 „ „ „ „ . . .	75,0	78	80

Ein besonderes Interesse gewähren auch die Beobachtungen von Lunge und Naef, welche angestellt wurden, um zu ermitteln, welches die Wirkung der Speisung der Kammern mit Wasserdampf einerseits, und mit zerstäubtem Wasser andererseits sei.

	Speisung mit Wasserdampf Grade	Speisung mit zerstäubtem Wasser Grade
Außentemperatur	12	24
Rohr vom Gloverturm	69	73
Erste Kammer, unten	71	73
„ „ mitten	73	75
„ „ oben	76	78
Rohr von der ersten zur zweiten Kammer	57	68
Zweite Kammer	41	53
Rohr von der zweiten zur dritten Kammer	36	47
Dritte Kammer	24	31

Bei den Versuchen mit zerstäubtem Wasser war allerdings die äußere Temperatur 12° höher, als bei denen mit Dampf; aber wir haben oben gesehen, daß dies besonders auf die erste Kammer nur wenig Einfluß hat, und wir dürfen daher schließen, daß kein merklicher Temperaturunterschied zwischen der Anwendung von Dampf und zerstäubtem Wasser besteht. Alles dies bestätigt den überwiegenden Einfluß der chemischen Reaktionen.

Die Kurven Fig. 354 bis 358 versinnlichen die oben gegebenen Beobachtungen, wobei die Längen der Kammern annähernd wiedergegeben sind. In Fig. 354 bedeutet die dicke Linie die Temperaturkurve für normalen Gang (bei 1,3 cbm Kammerraum) bei 12° Außentemperatur; die punktierte Linie schwachen Gang (1,8 cbm) bei 9° Außentemperatur; die obere schwache Linie Speisung mit zerstäubtem Wasser bei 24° Außentemperatur. Fig. 355 zeigt die in derselben Beobachtungsreihe ermittelten Temperaturen für einen und denselben Querschnitt unten, mitten und oben, wobei die Linien dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Figur haben. Fig. 356 gibt die Temperaturkurven nach der Längsachse der Kammern, wobei die punktierte Linie die mittlere, die dünne die untere und die dicke die obere Beobachtungsstelle bezeichnet. Hier sieht man sehr klar, wie die Temperatur durch die chemischen

Reaktionen erhöht wird; unten und in der Mitte fängt sie im zweiten Viertel der ersten Kammer an zu fallen, aber oben bleibt sie bis zur halben Länge auf ihrer Höhe. Fig. 357 zeigt die Temperaturen auf verschiedenen Höhen in der Mittellinie der ersten Kammer, die dünne Linie 10 m, die dicke 20 m von der Vorderwand entfernt. Fig. 358 zeigt das Steigen der Temperatur von außen nach innen (Abkühlung durch die Wände).

Eschellmann[1]) hat den verhältnismäßigen Einfluß von Wasserdampf und Salpeter auf die Kammertemperatur zahlenmäßig geprüft. Wenn man

Fig. 354.

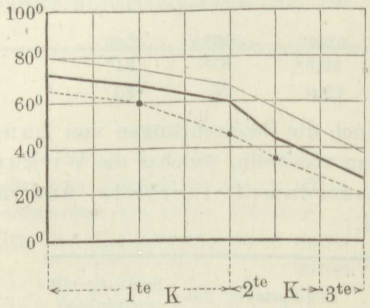


Fig. 355.

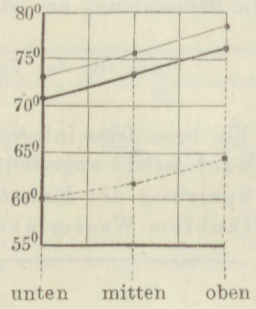


Fig. 356.

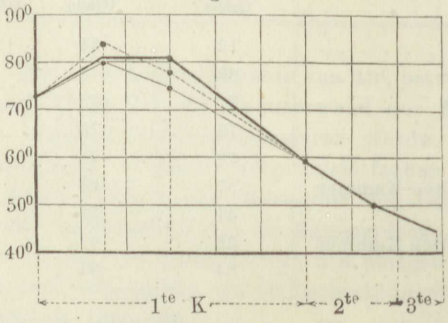
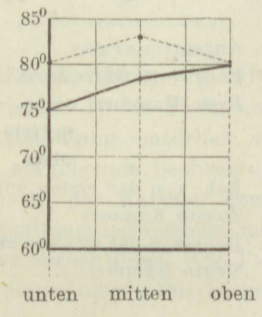
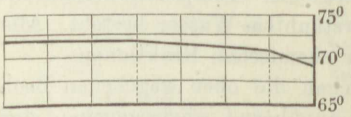


Fig. 357.



die Tropfsäure der ersten Kammer = 57° Bé annimmt, so entspricht dies der Verbindung: H_2SO_4, $2H_2O$ (Mol. = 134) oder einer Entwickelung von 53480 + 9418 = 62898 W.-E. für 134 g dieser Säure. Die 54 g Wasserdampf von 125° C, welche zur Bildung von H_2SO_4, $2H_2O$ erforderlich sind, entsprechen 34809 W.-E. Wir wollen nun annehmen, daß mehr Dampf zugeführt wird, und wir nehmen einen äußersten Fall an, nämlich die Bildung von H_2SO_4, $3H_2O$. Dies bedeutet weitere 18 g Wasserdampf von 125° = 11603 W.-E., während die Reaktion: H_2SO_4, $2H_2O + H_2O$ noch 1729 W.-E. entwickelt. Wir müssen jedoch von den obigen 34809 W.-E. die einer Kammertemperatur von 50° entsprechende Wärmemenge von 50,087 W.-E. für jedes Gramm Wasser, welches in dem Produkt zurückbleibt, also 2704, abziehen, und gelangen nun zu folgenden Zahlen. Die Bildung von

Fig. 358.



H_2SO_4, $2H_2O$ gibt aus 62898 + 32105 = 95003 W.-E.
H_2SO_4, $3H_2O$ „ „ 95003 + 10702 + 1729 = 107434 W.-E.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 135.

Nimmt man an, daß das in die Kammer eintretende Gas 6 Vol. SO_2 in 100 Gas enthalte, so hat man im ersten Falle 3×6 Vol. H_2O eingeführt und das Gesamtvolum auf 118 erhöht, im zweiten Falle 4×6 Vol. H_2O = 124 Gesamtvolum. Wir haben daher

für 118 Vol. eine Wärmeentwickelung von 95003 W.-E., 1 Vol. = 805
„ 124 „ „ „ „ 107434 „ 1 „ = 867

Nehmen wir nun die Kammertemperatur = 50°, die Außentemperatur = 15° an, so muß der Unterschied von 35° durch obige Reaktion hervorgebracht werden. Das Verhältnis 805 : 867 = 35 : 37,6 zeigt uns, daß die Einführung eines so großen Dampfüberschusses, daß das Wasser in der Schwefelsäure um ein ganzes Molekül vermehrt wird (und die Tropfsäure von 57 auf 51° Bé sinkt), nur einen Unterschied von 2,6° in der Kammertemperatur macht. Die Maximalschwankungen, welche durch Wechsel in der äußeren Temperatur hervorgebracht werden, selbst im Sommer, wo sie am größten sind, fand man nie über 5° steigend. — Andererseits wurden von Eschellmann folgende Bemerkungen über den Einfluß der Salpeterzufuhr auf die Kammertemperatur gemacht. Zwei Kammersysteme, welche fast gleiche Mengen von Pyrit brannten, erhielten ihren Salpeter ausschließlich in Form von Nitrose aus den Gay-Lussactürmen, und daher in kontinuierlicher Weise, während aller frischer Salpeter in einem dritten größeren System durch zweistündige Beschickung eines Salpeterofens mit festem Nitrat eingeführt wurde. Die beiden kleineren Systeme zeigen keine größeren Temperaturschwankungen, als die von der äußeren Luft veranlaßten, nämlich von 50 bis zu 53°; aber das große System zeigt eine regelmäßige Schwankung von 48 auf 68°, wobei die niedrigste Temperatur unmittelbar vor dem Einsetzen von frischem Salpeter auftritt, wenn die erste Kammer am schwächsten mit Salpeter versehen ist, und die Temperatur nach dem Einsetzen von Salpeter langsam ansteigt. Die Thermometer waren bei einer Entfernung von 6,6 m vom Gaseintrittsrohr eingesetzt; die Temperatur des Gases vom Eintritt war 35°. Die Verschiedenheit zwischen dem kleinen, kontinuierlich mit Salpeter gespeisten und dem großen, intermittierend gespeisten Systeme kann keiner anderen Ursache zugeschrieben werden, als eben der Art der Speisung mit Salpeter. Dies wurde endgültig durch einen Versuch erwiesen, bei dem ein Einsatz von Salpeter ausgelassen wurde, so daß das betreffende Kammersystem nur noch mit ein wenig Nitrose im Gloverturm, etwa einem Fünftel der richtigen Menge von Salpeter, gespeist wurde. Hier stieg die Temperatur der mit 35° eintretenden Gase nur auf 41°; die Konzentration der Tropfsäuren sank sehr rasch, eine Menge Schwefligsäure entwich aus den Gay-Lussactürmen und der Kammergang wurde ganz unregelmäßig, bis nicht nur der fehlende Einsatz von Salpeter nachgeholt, sondern noch ein weiterer Zusatz zum Ersatz des in Stickoxydul verwandelten gemacht worden war. — Eschellmanns Versuche sprechen sehr für die kontinentale Methode der Speisung der Kammern mit flüssiger Salpetersäure, gegenüber der englischen Methode mit Salpetersäuredämpfen.

Sorel[1]) fand zwischen der Temperatur an der Vorderwand und Hinterwand der Kammer, 1,5 m über dem Boden gemessen, nur einen Unterschied von 2°, was dadurch erklärt wird, daß die durch die chemischen Reaktionen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 271.

entwickelte Wärme den Gasen nur langsam durch Ausstrahlung von den Wänden entzogen wird. Der Raum zunächst an den Wänden ist natürlich am wenigsten warm (vgl. S. 947 ff.); von hier nach dem Inneren der Kammer zu steigt die Temperatur schnell an und erreicht in vielen Fällen ein Maximum in einer Entfernung von 10 bis 15 cm von der Wand; hierauf sinkt sie zuerst und steigt dann wieder langsam gegen die Kammermitte zu an. Leider wurden nicht sehr viele Beobachtungen angestellt; wir führen hier diejenige Reihe an, welche am vollständigsten ist, wobei nach Sorels eigener Bemerkung die Temperatur infolge der Sommerhitze außerordentlich hoch war:

Dicht an der Bleiwand	78,5 bis 79,7°
2 cm von der „	84,0
4 „ „ „ „	91,0
6 „ „ „ „	95,25
8 „ „ „ „	95,25
10 „ „ „ „	98,3
12 „ „ „ „	97,3

Sorel glaubt, daß diese Temperaturunterschiede sehr für Abrahams Theorie über den Weg der Gase in der Kammer sprechen (s. u.); auch macht er einen wichtigen Gebrauch davon in seiner eigenen Theorie der Schwefelsäurebildung.

Wir müssen noch eine abnorme, zuweilen beobachtete Erscheinung erwähnen, nämlich ein schnelles Sinken der Temperatur der ersten Kammer, während diejenige der letzten Kammer weit über die normale Höhe steigt. Dies geht stets Hand in Hand damit, daß die Farbe der Gase blasser wird, zuerst vorn, dann auch hinten, so daß selbst die letzte Kammer ganz grau werden kann. Zu gleicher Zeit kondensiert sich eine Menge Flüssigkeit an den Glasglocken oder Laternen. Schließlich kann die hinten unoxydiert fortgehende Menge von Schwefeldioxyd so hoch steigen, daß die Nitrose im Gay-Lussacturm denitriert wird und das entweichende Stickoxyd beim Zusammentreffen mit der äußeren Luft dicke rote Wolken bildet. Dieser Zustand wird durch alle Ursachen hervorgebracht, welche den normalen Vorgang stören, also Mangel an Salpeter, Mangel oder Überschuß an Dampf oder Luft; alle diese wirken dahin, daß der Prozeß zurückgehalten wird, so daß die erste Kammer zu wenig, und die letzte zu viel Arbeit verrichtet. Eine Untersuchung der Zusammensetzung der Gase beim Eintritt und Austritt, der Stärke und des Salpetergehaltes der Tropfsäuren usw. wird dahin führen, die Ursache der „Krankheit", wie man es zuweilen nennt, zu lokalisieren und das richtige Gegenmittel anzuwenden. Meist muß neben allen anderen Mitteln eine frische Dosis Salpeter gegeben werden, um die Temperatur der ersten Kammer hinauf und diejenige der letzten Kammer hinab zu bringen, d. h. das Maximum der Produktion auf seinen richtigen Platz in dem ersten Teile des Systems zu verlegen. Wenn es nicht möglich ist, eine genügende Menge von frischem Salpeter in die Kammer hineinzubringen, so muß man die Pyritöfen zurückhalten, um den Betrag von Schwefeldioxyd in der Kammeratmosphäre zu verringern. Auf alle Fälle sind die Anzeigen des Thermometers in der letzten Kammer sehr wichtig; wenn es über den normalen Punkt ansteigt, so ist das Verhältnis des Schwefeldioxyds zu den Salpetergasen und dem Wasserdampf sicher unrichtig, und Abhilfe sollte sofort erfolgen, ehe das Übel überhand nimmt.

Pratt (Amer. Pat. 715142) kühlt die Kammern, Türme, Verbindungsröhren usw. ohne direkte Berührung der Gase mit dem kühlenden Medium; ebenso die warmen unverbundenen Austrittsgase, die er dann wieder in die Kammern zurückführt.

Lagache (D. R.-P. Nr. 144084; Franz. Pat. 350363) kühlt die Gase aus dem heißesten Teile der Kammern, besonders für „Intensivproduktion", indem er sie mittels eines Ventilators heraussaugt, durch einen Kühler gehen läßt und dann wieder in die Kammer zurückführt.

Tiefe der Säureschicht am Boden der Kammern.

Es ist ein allgemeiner Glaube der Praktiker, daß die Tiefe der Säureschicht am Boden der Kammer die Vollständigkeit und Regelmäßigkeit des Kammerprozesses beeinflusse. Nach ihrer Meinung wird das beste Ausbringen und der regelmäßigste Betrieb nur dann erzielt, wenn eine gehörig tiefe Säureschicht, sage 22 cm, in der Kammer steht. Im Gegensatz dazu leugnet ein erfahrener Säurefabrikant, G. Delplace, durchaus den angeblichen Vorteil einer tiefen Säureschicht. Er mußte einmal eine Kammer (mit am Boden angelöteten Seitenwänden) ohne alle Säure in Betrieb setzen; man konnte die Tropfen beim Hinabfallen auf das Blei plätschern hören. Trotzdem war das Ausbringen und der Salpeterverbrauch (1 Tl. $NaNO_3$ auf 3 H_2SO_4) so günstig wie in jedem anderen Falle. Man darf auch nicht übersehen, daß eine große Tiefe der Säureschicht den nutzbaren Kammerraum verringert. Ich teile die Ansicht, wonach es für die Regelmäßigkeit des Kammerbetriebes von Wichtigkeit ist, daß stets eine ziemlich tiefe Säureschicht am Boden der Kammer bleibe, aus dem Grunde, daß diese Schicht als Regulator für die Schwankungen in der Stärke und dem (damit ja auch direkt in Zusammenhang stehenden) Salpetergehalt der Säure dient. Diese Ansicht wird vollkommen bestätigt durch Beobachtungen, welche der erste der englischen Regierungsinspektoren, Carpenter, im 30. Alkali-Report, S. 65 mitteilt. In einer Fabrik, wo man der Kammer den Salpeter größtenteils in Form von Nitrierabfallsäure von der Nitrotoluolfabrikation zuführte, bildete sich auf der Kammersäure ein Häutchen von Nitrotoluol, und diese Abschließung gegenüber der Kammeratmosphäre bewirkte genau dieselbe Unregelmäßigkeit im Kammerbetriebe, wie eine zu geringe Säureschicht. Die letztere wird jedenfalls wesentlich als Regulator für den „Salpeter" dienen.

Auch die Erfahrungen in den Fabriken der Rhenania (1902) gehen ganz nach dieser Richtung.

Die Entfernung der in den Kammern gebildeten Schwefelsäure, die großenteils nicht am Boden liegt, sondern von den Gasen in Form eines Nebels weitergeführt wird, wird nach dem schon S. 713 erwähnten D. R.-P. Nr. 166745 von Cellarius dadurch erreicht, daß man während des Überganges der Gase aus einer Kammer in die nächste einen Dampfstrahl in der Art einführt, daß eine Zentrifugalwirkung und Kreiselbewegung entsteht. Dies geschieht in einem mit Koks gefüllten Bleiturm, wodurch die Gase innig miteinander gemischt werden und die Schwefelsäure aus der Nebelform in die Tropfenform übergeht. Faktisch ist das derselbe Vorgang, wie er in allen früher (S. 642 ff.) beschriebenen „Reaktionstürmen" eintritt. Nach einem weiteren Patente desselben Erfinders (D. R.-P. Nr. 183097) soll man für den-

selben Zweck an Stelle von Koks zwei konzentrische, durchlochte Zylinder anwenden, mit einer Anzahl von durchlochten Trennungsflächen in dem ringförmigen Zwischenraume, durch den das Gas mittels einer Turbine hindurchgezwängt wird; auf diesem Wege werde der Schwefelsäurenebel und der Schlamm niedergeschlagen, ohne für diesen Zweck Wasserdampf verwenden zu müssen.

Unregelmäßiger Betrieb. Salpeterverluste.

Nachdem wir bisher die Bedingungen des normalen Kammerprozesses festgestellt haben, müssen wir auch untersuchen, wie der Prozeß unregelmäßig, d. h. fehlerhaft werden kann, was stets zu Verlusten sowohl an Salpeter als an Schwefel führen muß.

Zuweilen erscheint „freies" Stickstoffperoxyd[1]) (Untersalpetersäure) in der letzten Kammer (nie vorher). Lunge und Naef[2]) haben gezeigt, daß dies nur dann eintritt, wenn die Zufuhr von Salpeter übermäßig stark ist, ganz unabhängig von dem größeren oder geringeren Überschusse von Sauerstoff, von welchem immer weit mehr als nötig vorhanden ist. In diesem Falle ist die Bildung von Schwefelsäure vor der richtigen Zeit schon zu Ende; in der letzten Kammer ist fast gar kein SO_2 mehr vorhanden, und das N_2O_3, welches nun nicht mehr durch die Reaktion 1. aufgenommen werden kann, dissoziiert sich allmählich zu NO und N_2O_4, worauf sich das erstere ebenfalls zu N_2O_4 oxydiert. Wenn letzteres die Bodensäure berührt, löst es sich in dieser auf und bildet nitrose Säure und Salpetersäure. Das meiste N_2O_4 geht mit dem übrig gelassenen N_2O_3 in den Gay-Lussacturm; da aber der Raum dieses Turmes nur auf normale Beanspruchung berechnet ist, so kann er nicht mehr alle Salpetergase zurückhalten und entläßt einen Teil derselben in Form von roten Dämpfen in die Luft, wodurch ein entsprechender Salpeterverlust entsteht.

Retter[3]) konnte bei seinen recht genauen Untersuchungen an einem Einkammersysteme selbst am Ende desselben unter keinen Bedingungen freies N_2O_4 nachweisen, und schließt daraus, daß die zu dessen Bildung führenden Ausnahmsbedingungen bei einem Einkammersysteme überhaupt gar nicht zu erreichen sind.

Weit ernstere Folgen hat ein Mangel an Salpeter. In diesem Falle ist die Schwefelsäurebildung zu langsam und es ist zu viel SO_2 in dem hinteren Teile der Kammern, wodurch eine Denitrierung der SO_5NH am unrechten Orte stattfindet. Es bildet sich viel NO; die Kammern werden hellgelb oder in extremen Fällen grau, und die Temperatur ist entweder höher oder niedriger, als für diesen Punkt normal ist. Infolge des relativen Wasserüberschusses wird die Bildung des Zwischenproduktes SO_5NH bedeutend erschwert; das NO bildet jetzt mit Sauerstoff und Wasser Salpetersäure, die auf den Boden sinkt, sich unverändert in der Kammersäure löst und somit dem Kammerprozeß entzogen wird. Solche Säure zeigt nicht „Salpeter" im Sinne des Praktikers; d. h. sie gibt beim Zusatz von Wasser keine gelben oder roten Dämpfe, weil sie wenig SO_5NH enthält; dabei kann sie aber so viel Salpetersäure enthalten, daß das Kammerblei erheblich angegriffen wird. Das Stick-

[1]) Vgl. weiter unten darüber, was wir unter „freiem" Stickstoffperoxyd verstehen, nämlich die über das Verhältnis $NO + NO_2$ hinausgehende Menge von NO_2. — [2]) Chem. Ind. 1884, S. 8. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 10.

oxyd, welches in den Gay-Lussacturm übergeht, wird dort von der Schwefelsäure nicht aufgenommen, da infolge der großen Menge von verdünnendem Stickstoff keine Wirkung auf SO_2 und O eintritt, und oben entweichen sowohl NO als SO_2, also ein doppelter Verlust. Eine dritte Verlustquelle ist die Bildung von Stickoxydul, N_2O, für welche die Bedingungen nunmehr in viel höherem Grade als bei normalem Betriebe bestehen (siehe unten). Alles dies führt sofort zu einem schlechten Ausbringen an Schwefelsäure und großem Salpeterverlust, und da dies sofort auf den Kammerprozeß zurückwirkt, indem der Arbeitsvorrat von Sauerstoffüberträgern sich mit fortschreitender Geschwindigkeit vermindert, so ist es nicht zu verwundern, daß der Zustand der Kammern immer schlechter wird. Jeder Praktiker wußte längst, und Eschellmann[1]) hat darauf im einzelnen hingewiesen, daß man, wenn es aus irgend welcher Ursache an Salpeter gefehlt hat, den mehrfachen Betrag des ursprünglich fehlenden oder „ersparten" Salpeters einführen muß, um die „Krankheit" der Kammern, wie manche es nennen, wieder zu heilen.

Ursachen der Salpeterverluste. Unleugbar ist in keinem Falle die Wiedergewinnung der bei der Schwefelsäurefabrikation betätigten Stickstoffoxyde vollständig. Selbst mit den besten Salpetergasaufhaltern und Denitrierungsapparaten und bei der bestmöglichen Betriebsführung ist der Verlust niemals unter 2 Tln. $NaNO_3$ auf 100 Tle. verbrannten Schwefel, meist aber darüber; der gewöhnliche heutige Durchschnittsverlust dürfte näher an 3 Tln. Salpeter sein. Die Quellen dieses Salpeterverlustes sind verschiedene, und lassen sich in mechanische und chemische unterscheiden.

Mechanische Verluste entstehen durch unvollständige Absorption von N_2O_3 oder N_2O_4 in dem Gay-Lussacturme, durch den regelmäßigen geringen Salpetergehalt aller dem Prozeß zum Gebrauch oder Verkauf entzogenen Schwefelsäure und durch zufällige Lecke aus den Arbeitstüren, Kammern usw.

Chemische Verluste werden verursacht durch die Reduktion der Stickstoffoxyde unter den Zustand hinab, in dem sie wieder oxydiert oder im Gay-Lussacturme absorbiert werden können. Meist schreibt man diesen chemischen Verlust einer Reduktion der Stickstoffoxyde bis auf den Zustand von Stickoxydul oder selbst elementaren Stickstoff, nach Raschig auch auf den von Ammoniak zu; aber letzteres findet sich nach Raschigs eigenen Angaben nur unter ganz außergewöhnlichen Umständen und braucht für gewöhnliche Fälle nicht in Betracht gezogen zu werden. Daß eine Reduktion zu Stickoxydul, N_2O, wirklich unter gewissen Umständen, nämlich bei Überschuß von SO_2 und Wasser, eintreten kann, ist von R. Weber (S. 361) und mir (S. 365) nachgewiesen worden. Vermutlich treten die die Reduktion unter den Zustand von NO hinab begünstigenden Umstände bis zu einem gewissen Grade in jeder Bleikammer ein, aber überall eher als im Gloverturme, wo man eine Zeitlang gerade die Ursache solcher Verluste suchte (S. 873). Es war indessen bis auf die unten zu erwähnenden Arbeiten von Inglis ganz und gar unsicher, in was für einem Verhältnisse zueinander die mechanischen und chemischen Verluste stehen, und die merkwürdigsten Meinungsverschiedenheiten bestehen in dieser Beziehung. Manche Chemiker behaupteten, daß die mechanischen Verluste, insbesondere die durch unvollkommene Absorption im Gay-Lussac-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 136, vgl. oben S. 949.

turme verursachten, weitaus die wichtigsten Verlustquellen von Salpeter seien [1]); andere waren entgegengesetzter Meinung. Es scheint mir nutzlos, diese Kontroverse ins einzelne zu verfolgen, da ein abschließender Beweis von keiner der beiden Seiten gegeben wurde, und wir wollen nur einige andere hierauf bezügliche Literaturangaben machen: Hurter, Davis, Jackson, Mactear, Cox und Lunge im 39. Bande der „Chemical News“ (S. 170, 193, 205, 215, 227, 232, 237, 249); Eschellmann [2]); Hamburger [3]).

Ursachen der Reduktion der Stickstoffoxyde bis auf Stickoxydul. Wir haben im 3. Kapitel (S. 365) gesehen, daß diese eintreten kann, wenn NO (oder N_2O_3) mit S_2O in Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Die Reaktion kann dann wie folgt vor sich gehen:

$$SO_2 + 2NO + H_2O = H_2SO_4 + N_2O.$$

Es ist nicht unmöglich, daß unter ganz besonders ungünstigen Umständen die Reduktion sogar bis zur Bildung von elementarem Stickstoff oder von Ammoniak fortschreiten kann; aber dies tritt augenscheinlich nur ganz ausnahmsweise und in ganz und gar unwesentlicher Menge ein, während die meisten Chemiker annehmen, daß sich Stickoxydul selbst bei normalem Betriebe an den Stellen bildet, wo Wasser und Schwefeldioxyd in lokalem Überschusse sind. Ein positiver Beweis hierfür durch Nachweisung der Gegenwart von N_2O in Kammergasen ist noch nicht gegeben worden; in der Tat würden dies die uns bisher zu Gebote stehenden analytischen Methoden bei so geringen Mengen kaum zulassen.

Um so wichtiger ist die Arbeit von Inglis [4]), der auf den Vorschlag von Ramsay die sauren Kammergase durch Abkühlung mittels flüssiger Luft auf 185° zu einer Flüssigkeit verdichtete, diese der fraktionierten Destillation unterwarf und dies bei geeigneten Temperaturen mehrmals wiederholte. Hierdurch gelang es, die vorhandenen Substanzen in folgende vier Fraktionen zu spalten: 1. Stickstoff und Stickoxyd; 2. Stickoxydul und Kohlendioxyd; 3. Schwefeldioxyd; 4. Stickstoffperoxyd und Schwefelsäure. Die Fraktionen wurden gemessen und nach bekannten Methoden analysiert. Auf diesem Wege wurden die Kanalgase der Fabrik in Silvertown analysiert, wobei im ganzen 284 Liter verbraucht wurden, mit genügend konstanten Resultaten. Von Stickoxydul wurde eine außerordentlich geringe Menge gefunden, etwa 0,002 Proz. Hieraus wurde der Schluß gezogen: der „chemische Verlust“ an Salpeter ist zu vernachlässigen, soweit es sich um solchen in Form von Stickoxydul handelt. Die Gase enthielten etwa 0,04 Proz. Stickoxyd und etwa 0,03 Proz. Stickstoffperoxyd. Der Gesamtverlust an Salpeter betrug 0,1 Proz., und hiervon kann man 70 Proz. durch den mechanischen Verlust von NO und NO_2 nachweisen, was von der Wirksamkeit des Gay-Lussacturmes abhängt.

In der auf den Vortrag folgenden Diskussion stimmten alle Teilnehmer darin überein, daß der „chemische Verlust“ an Salpeter bei normaler Kammerarbeit ganz und gar unwesentlich ist. Divers hob namentlich hervor, daß es nunmehr unnötig sei, die Bildung der von Raschig (oben S. 366) angenommenen hypothetischen Verbindungen heranzuziehen.

[1]) Lunge und Naef, Chem. Ind. 1884, S. 11; Benker, Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 279. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 134. — [3]) Ebend. 1889, S. 167. — [4]) Ebend. 1904, S. 643 ff.

Späterhin beschreibt Inglis[1]) die sehr sorgfältigen nach seinen Methoden mit Kanalgasen in einer anderen Fabrik angestellten Versuche, die zu demselben Resultate führten, nämlich daß nur äußerst kleine Mengen von NO_2 und N_2O_3 in den Bleikammern zu N_2O reduziert werden; etwa 50 Proz. des Gesamtverlustes an Salpeter komme auf Rechnung von unvollständiger Absorption im Gay-Lussac und Lunges Ansicht in dieser Beziehung sei die richtige.

In einem abschließenden Aufsatze[2]) faßt er seine Resultate folgendermaßen zusammen: 1. der Betrag des in Form von Stickoxydul verlorenen Salpeters ist weniger als 10 Proz. des Gesamtverlustes; 2. ein erheblicher Betrag des Verlustes ist in Form von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd; die relativen Verhältnisse zwischen diesen beiden sind von dem vorhandenen Betrage von SO_2 abhängig; 3. eine Reduktion bis auf elementaren Stickstoff ist möglich.

Eine wichtige Rolle bei dem Salpeterverluste spielt jedenfalls die Koksfüllung der Gay-Lussactürme. Ich selbst habe schon vor längerer Zeit (S. 379 und 817) gezeigt, daß der Koks alle in den Gay-Lussacturm in Form von N_2O_4 hineinkommende Salpetersäure reduziert, so daß die unten herauskommende Nitrose immer nur N_2O_3 in Form von Nitrosylschwefelsäure enthält. Später[3]) habe ich dann gezeigt, daß auch Nitrosylschwefelsäure selbst durch Koks unter Entweichen von NO zersetzt wird. Diese Wirkung wird durch höhere Temperatur ungemein verstärkt, und dies kann einer der Gründe sein, warum es sich empfiehlt, sowohl die Gase als auch die Absorptionssäure möglichst abzukühlen. Es spricht auch für die Füllung der Gay-Lussactürme mit nicht reduzierbarem Material (S. 817).

Ich habe schon oben (S. 863) darauf hingewiesen, daß das aus diesem oder jenem Grunde aus dem Gay-Lussacturme entweichende Stickoxydgas wohl jedenfalls noch zurückzuhalten wäre, wenn man es mit Überschuß von Sauerstoff (der wohl immer ohnehin in den Austrittsgasen noch genügend vorhanden ist) und Wasser zusammenbringt, also die Gase vor dem Austritt in die Luft oder den Kamin noch in einem kleinen Koksturme oder besser Plattenturme mit Wasserspeisung behandelt. Man wird hierdurch sicher noch mehr Salpeter als bisher sparen können.

Es ist eine Tatsache, daß durch Vergrößerung der Gay-Lussactürme über das früher übliche Maß hinaus der Salpeterverlust erheblich vermindert werden kann, worauf an seinem Orte (S. 813 f.) hingewiesen worden ist. Aber es scheint, als ob die praktische Grenze in dieser Richtung schon erreicht wird, wenn die Gay-Lussactürme bei gewöhnlicher Koksfüllung einen Inhalt von 2 oder höchsten 3 Proz. des Kammerraumes haben. Eine weitere Zugabe von Absorptionsraum bewirkt nur noch eine ganz unbedeutende Salpeterersparnis. Die Ursache hiervon ist jedenfalls die von Bailey[4]) erwähnte, daß nämlich der Löslichkeitskoeffizient von N_2O_3 in Schwefelsäure durch die enorme Verdünnung mit Sauerstoff und Stickstoff in den Austrittsgasen entsprechend stark verringert wird, weshalb eine absolut vollständige Absorption des N_2O_3 ein Ding der Unmöglichkeit ist. Auch hat Sorel (a. a. O.) durch Beobachtung und Rechnung in ähnlicher Weise gefunden, daß in einem

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, S. 149. — [2]) Ebend. 1907, S. 670. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 195. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, S. 92.

speziellen Falle die Austrittsgase notwendigerweise Salpetrigsäure im Betrage von 3,09 Proz. $NaNO_3$ auf den Schwefel mit fortnehmen mußten, d. h. mehr als die am besten arbeitenden Fabriken überhaupt verbrauchen. Vor allem haben die ausgedehnten, von mir mit Marchlewski angestellten Versuche (oben S. 373) diese Schlüsse bestimmt als richtig erwiesen. Allerdings weisen direkte Analysen der Austrittsgase in vielen Fällen nur einen Teil (ein Drittel oder ein Viertel) des Salpeterverlustes nach; aber das kann einfach an der unvermeidlichen Unvollkommenheit der analytischen Methoden liegen, da es äußerst schwer oder vielmehr unmöglich ist, sämtliches N_2O_3 oder N_2O_4, das mit seinem zehntausendfachen Volum oder noch mehr von anderen Gasen verdünnt ist, in Absorptionsröhren zurückzuhalten. Jede auf die Analyse von Austrittsgasen gegründete Betrachtung ist daher äußerst unsicher, wenn sie erweisen will, daß der Verlust aus dieser Quelle zu klein sei, um ohne die Ausnahme eines erheblichen chemischen Verlustes auszukommen.

Noch schwerer als die Bestimmung von N_2O_3 ist diejenige von NO, wenn es mit einem sehr großen Überschusse von anderen Gasen gemengt ist, und daher sind Schlüsse der eben erwähnten Art noch unsicherer. Der Verlust von NO kann teils als ein mechanischer, teils als ein chemischer angesehen werden. Ersteres ist der Fall, weil das von den Kammern selbst herkommende NO nur auf mechanischem Wege der Oxydation zu N_2O_4 und darauf folgenden Absorption im Gay-Lussacturme entgangen ist. Aber der Verlust muß als chemischer angesehen werden, wenn das NO im Gay-Lussacturme selbst durch irgend welche Reduktionswirkung aus der Nitrose entstanden ist. Wir haben gesehen, daß eine solche Wirkung durch einen zufälligen Überschuß von SO_2 entstehen kann (S. 860 f.); aber dies geschieht nur ausnahmsweise in irgend erheblichem Grade, obwohl es möglich ist, daß die auch bei regelmäßigem Betriebe immer in den Austrittsgasen enthaltene SO_2 trotz ihrer äußerst geringen Menge und entsprechenden Verdünnung doch noch eine gewisse reduzierende Wirkung im Gay-Lussacturme ausübt. Hjelt[1]) schrieb einen gewissen Salpeterverlust, im Betrage von 0,12 $NaNO_3$ auf 100 H_2SO_4, der Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure im Gay-Lussacturme zu und Davis[2]) ging in dieser Beziehung noch weiter, hielt aber später seine Ansicht nicht mehr aufrecht, während Hjelts Beobachtung für eine ganz ausnahmsweise angesehen werden muß, nach den mir von Dr. Th. Ernst in Lehrte brieflich mitgeteilten Beobachtungen. Augenscheinlich spielt die arsenige Säure eine äußerst geringe Rolle in dieser Sache.

Eine Verringerung der Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern soll man nach dem D. R.-P. Nr. 268815 von Tharaud u. Truchot (Franz. Pat. 425913) dadurch erreichen, daß man die aus den Gay-Lussactürmen austretenden Gase zunächst über Erdalkalikarbonat leitet, um sie von der mitgerissenen Schwefelsäure zu befreien (was man nach dem D. R.-P. Nr. 277324 derselben Erfinder auch durch Waschen mit Wasser erreichen kann), die Gase dann mit Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien in innige Berührung bringt und die auf diese Weise erhaltenen Lösungen von Alkalinitriten und Nitraten in den Bleikammern zerstäubt.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **226**, 174; vgl. 1. Aufl. dieses Buches, S. 570. — [2]) Chem. News **37**, 155.

Verschiedenheit der Ursachen von Fehlern im Kammerbetriebe.

Bei der Überwachung des Prozesses darf man niemals vergessen, daß ein und dasselbe Symptom durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden kann. So kann die Abnahme der Stärke der sich bildenden Schwefelsäure sowohl durch Verminderung ihrer Produktion als auch durch Vermehrung der Menge des Wasserdampfes infolge zu starker Heizung des Dampfkessels verursacht werden. Eine Hemmung des Zuges kann ebensowohl durch Abnahme der Schwefelsäurebildung als auch durch atmosphärische Einflüsse oder durch Verstopfung der Röhren und Kanäle, die zur Führung der Gase dienen, hervorgebracht werden. Die Umwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure wird durch Mangel an Luft infolge eines zu geringen Zuges und auch durch großen Überschuß von Luft infolge eines zu starken Zuges beeinträchtigt. Derselbe Fehler entsteht nicht nur infolge eines Überschusses von Wasserdampf, durch dessen Verdichtung aus dem Gasgemenge Salpetersäure niedergeschlagen wird, sondern auch durch Mangel an Wasserdampf, wodurch dem Gasgemenge salpetrige Säure in Verbindung mit Schwefelsäure als Nitrosylschwefelsäure entzogen wird, und in allen diesen Fällen nimmt die Stärke der entstehenden Schwefelsäure ab. Gerade darin, daß bei der Darstellung der Schwefelsäure eine gewisse Wirkung durch mehrere verschiedene Ursachen hervorgebracht werden kann, liegt der Grund, weshalb diese Fabrikation recht viel Umsicht und Erfahrung beansprucht.

Verteilung der Gase und Verhältnis der Bildung der Säure in den verschiedenen Teilen des Bleikammersystems.

Die folgenden Beobachtungen und Betrachtungen besitzen weit mehr als nur ein theoretisches Interesse. Sie hängen innig mit den Fragen zusammen, welches die beste Form der Bleikammern ist, ob man Berührungsoberflächen für die bessere Kondensation der Säure außer bloßem Kammerraume anbringen soll, was die wirkliche Arbeitsleistung der verschiedenen Teile des Bleikammersystems ist, ob diese Arbeitsleistung auf vorteilhafterem Wege erreicht werden kann usw. Diese Fragen mußten allerdings schon früher ziemlich ausführlich behandelt werden (S. 658, 686, 687, 688, 690, 692) und sie werden auch die weiter unten zu behandelnde Theorie der Schwefelsäurefabrikation beeinflussen.

Die von H. A. Smith in seinem Schriftchen: „Über die Chemie der Schwefelsäurefabrikation“ (London 1873; ins Deutsche übersetzt, mit vielen oft widerlegenden Zusätzen, von Fr. Bode) angestellten Versuche sind ganz und gar unzuverlässig, wie schon an mehreren Orten (S. 659 und 943) angeführt und namentlich in der 1. Aufl. d. W., S. 260 ff. ausführlich nachgewiesen worden ist. Sein Schluß, daß die Hauptmenge der Säure in den Kammern dicht bei der Oberfläche der Bodensäure erzeugt und kondensiert werde, ist von keinem anderen Beobachter bestätigt worden und wir halten uns dabei nicht weiter auf, um so weniger, als es in direktem Widerspruch mit seinen eigenen Gasanalysen steht.

Hasenclever[1]) brachte Bleischalen an verschiedenen Stellen seiner Kammern an, mit 30 cm darüber befestigten Deckeln, und fand dann, daß an allen

[1]) A. W. Hofmanns Bericht über die Wiener Ausst. I, S. 178.

Stellen der Kammer ungefähr dieselbe Säuremenge gebildet werde. [Dies läßt sich allerdings nicht endgültig auf diesem Wege nachweisen, da die Schalen als Kontaktoberflächen wirken.]

Mactear[1]) hat eine ausführliche Reihe von Beobachtungen über die Verteilung und Kondensation der Gase in den Bleikammern veröffentlicht. Soweit sie sich darauf erstrecken, den Punkt zu entscheiden, an welcher Stelle der Kammer die Bildung der Säure hauptsächlich stattfindet, sind sie für uns nutzlos, da sie auf das unrichtige Prinzip, die auf Schalen von bestimmter Oberfläche sich verdichtende Säuremenge zu messen, gegründet sind. Es ist oft gezeigt worden, und zwar auch von Mactear selbst in demselben Aufsatze, daß feste (oder flüssige) Oberflächen in den Kammern einen intensiv verdichtenden Einfluß auf die Säure haben, was bedeutet, daß der aus unsichtbar kleinen Tröpfchen zusammengesetzte Nebel beim Anstoßen an solche Oberflächen zu großen Tropfen zusammenfließt und sich auf den Schalen verdichtet; daher entspricht die von den Schalen ablaufende Säure nicht derjenigen, welche in dem Raume darüber gebildet worden ist, sondern einer viel größeren Menge, welche zum Teil, und vielleicht größtenteils, in einiger Entfernung von der Stelle, wo sich die Schale befindet, entstanden ist, wie vor allem aus dem Folgenden hervorgeht.

Naef[2]) hat sehr deutlich gezeigt, wie wenig man sich darauf verlassen kann, die Menge der in einem speziellen Teile der Kammer gebildeten Säure mittels Auffangungsschalen (Säuretischen) zu messen. Die von den früheren Beobachtern zugrunde gelegte Annahme ist die, daß die Schalen sämtliche in dem senkrecht darüber befindlichen Raume gebildete Säure sammeln. Wäre dem so, so würde man fast gar keine Säure finden, wenn die Schale bedeckt wird. Wenn jedoch die Tropfen in schiefer Richtung fallen, so wird eine gewisse Menge von Säure gefunden werden und diese Menge sollte im Verhältnis zu der Entfernung zwischen Schale und Deckel stehen. Aber selbst dies ist nicht der Fall. Naef stellte in der Kammer auf einer Seite eine offene Schale, auf der anderen Seite eine Schale mit einem etwas breiteren Deckel auf, welcher in veränderlichem Abstande davon aufgehängt war. Das Ergebnis wöchentlicher Durchschnitte war folgendes. Die Schale sammelte, wenn der Deckel 30 cm darüber aufgehängt war, genau so viel Säure als die offene, und selbst als der Deckel nur 10 cm über der Schale aufgehängt wurde, war die Säuremenge noch beinahe ebenso groß, wie bei der offenen Schale. Wiederholte Beobachtungen hatten immer wieder dasselbe Ergebnis. Diese überraschende Erscheinung läßt sich nicht durch schiefen Fall der Tropfen erklären, denn dann müßten sie in einem Winkel von 20° fallen, was sich selbst bei stürmischer Bewegung, wie sie in den Kammern überhaupt nie vorhanden ist, nicht einstellen würde. Die einzige Erklärung, zu welcher eine Menge von Beobachtungen, auch diejenigen von Mactear, führen, ist die, daß die Schwefelsäure nach ihrer Bildung zunächst die Form eines sehr feinen Nebels hat, welcher sich nur sehr langsam in Form von wirklichen Tropfen niederschlägt und von den Gasen durch große Entfernungen hin fortgetragen wird, aber sich sofort zu wirklichen Tropfen verdichtet, wenn er gegen feste (oder vielleicht auch flüssige) Oberflächen anstößt. Daher setzt sich die Säure gar nicht am Orte ihrer Bildung in flüssiger Form ab, sondern erst weiter

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 224. — [2]) Chem. Ind. 1885, S. 287.

hinten, und zwar in sehr verschiedenen Mengen, je nach den Oberflächen, welche sie antrifft. Daher stammen auch die anscheinenden Widersprüche zwischen den Ergebnissen der Gasanalysen und denjenigen der Messungen der auf den Säuretischen verdichteten Säure. Die letztere Beobachtungsmethode ist ganz wertlos für die Entscheidung der Frage, wie die chemischen Reaktionen fortschreiten; dies kann man nur mit Hilfe von Gasanalysen studieren. Diese letztere Methode setzt voraus, daß die Gase in einem bestimmten Querschnitt der Kammer ziemlich gleichmäßig gemischt seien; aber daß dem wirklich so ist, beweisen sowohl die Analysen von Lunge und Naef (s. u.), als auch diejenigen von Mactear selbst. Die Tatsache, daß fast ebenso viel flüssige Säure auf den nahe der Decke wie auf den nahe am Boden aufgestellten Schalen aufgefunden wird, erklärt sich leicht aus Abrahams Theorie der Spiralbewegung der Gase (s. u.), von der sie in der Tat eine notwendige Folgerung ist.

Wir können daher Mactears Folgerung nicht zustimmen, wonach die Hauptmenge der Säure im oberen Teile der Kammer gebildet werde. Dies stimmt nicht einmal zu seinen eigenen Analysen der Kammergase und noch weniger mit seinem weiteren Schlusse (a. a. O., S. 228), daß es vor allem erforderlich sei, reichlichen Kammerraum zu geben, wobei es auf die Form der Kammer nicht ankomme. Das Argument, daß die sich bildende und auf den Boden der Kammer fallende Schwefelsäure die Gase verdrängen und nach oben drängen müsse, ist ungültig, denn das Volum der sich bildenden Säure ist mehrere hundert Male kleiner als das der bei ihrer Bildung beteiligten Gase, so daß die erwähnte Wirkung unmerklich klein sein muß.

	Gase beim Eintritt in								Austrittsgas
	den Gloverturm	erste Kammer	zweite Kammer	dritte Kammer	vierte Kammer	fünfte Kammer	sechste Kammer	den Gay-Lussacturm	
SO_2	6,3	6,3	4,5	2,6	1,4	0,7	0,3	0,03	0,03
O nötig für SO_3 . . .	3,2	3,2	2,2	1,3	0,7	0,35	0,11	—	—
N entsprechend dem Fe_2O_3 und SO_3 . . .	45,6	45,2	46,6	48,0	48,9	49,4	49,7	49,9	50,0
O im Überschuß	9,4	9,4	9,7	10,0	10,2	10,3	10,3	10,4	10,4
N „ „	35,5	35,8	36,9	38,0	38,7	39,1	39,4	39,5	39,3
N_2O_4	—	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,01

Sehr interessant sind Mactears Beobachtungen über das Verhältnis, in welchem die Säure in verschiedenen Teilen der Kammer gebildet wird. Vorstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Gase in den verschiedenen Teilen eines Kammersystems, das mit Glover- und Gay-Lussactürmen versehen war, berechnet aus einer Menge von Beobachtungen. [Im Original sind die Zahlen bis zu der dritten Dezimalstelle der Prozente angegeben, aber wir beschränken sie auf eine Dezimalstelle, da die Beobachtungen selbst bis zu dieser Stelle nicht genau genug sind. Der Salpeter ist im Original sämtlich als N_2O_4 berechnet, was sicher unrichtig ist, und wenn wir an die Unvollkommenheit der früheren analytischen Methoden dafür denken, so müssen wir überhaupt die Zahlen für Salpeter mit allem Vorbehalt aufnehmen.]

Die nächste Tabelle gibt die verhältnismäßige Verdichtung von Säure in den sechs aufeinander folgenden Kammern.

Nummer der Kammer	Säure gemacht t	H_2SO_4 in der gemachten Säure t	Überschuß an Wasser t	Prozent der in jeder Kammer gemachten H_2SO_4
1	23,52	19,89	3,63	32,20
2	22,59	18,68	3,91	30,26
3	20,35	14,89	5,46	24,11
4	10,23	4,35	5,88	7,04
5	5,84	3,09	2,75	5,00
6	2,19	0,86	1,33	1,39

Die letzte Tabelle, welche wir Mactear entnehmen, zeigt die verhältnismäßigen Kondensationen der einzelnen Kammern verschiedener Kammersysteme.

Kammer 1 . . .	31,50	32,20	32,5	38,4	34,1	33,8	52,4	63,9	38,7	78,6	53,9	81,8	26,1	32,0
„ 2 . . .	29,27	30,26	24,8	35,2	20,0	42,2	26,4	36,1	33,6	21,4	36,9	17,8	31,3	29,0
„ 3 . . .	18,71	24,11	19,3	15,6	19,7	22,6	16,5	—	12,9	—	9,2	—	20,4	17,5
„ 4 . . .	10,32	7,04	15,5	6,2	18,1	—	—	—	9,8	—	—	—	11,8	13,7
„ 5 . . .	6,45	5,00	5,8	3,2	7,2	—	—	—	3,4	—	—	—	7,9	5,4
„ 6 . . .	3,75	1,39	2,1	1,4	0,5	—	—	—	1,6	—	—	—	2,4	2,4
„ 7 . . .	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Endrohr	—	—	—	—	—	1,3	4,7	—	—	—	—	0,4	—	—
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Folgende teilweise Analysen von Kammergasen, abgesaugt an den Verbindungsröhren, werden von Crowder mitgeteilt[1]):

	aus Stückkiesöfen		aus Etagenöfen	
	SO_2	O	SO_2	O
Zwischen Gloverturm und erster Kammer . .	6,9	8,0	5,2	11,8
„ erster und zweiter Kammer . . .	4,4	7,5	2,4	11,8
„ zweiter und dritter „ . . .	1,9	5,7	1,2	10,6
„ dritter und vierter „ . . .	0,4	6,1	0,6	10,2
„ vierter Kammer und Gay-Lussac .	0,3	5,7	0,4	9,3

Aus einer schottischen Fabrik:

	SO_2	O
Zwischen Gloverturm und erster Kammer	6,32	12,5
„ erster und zweiter Kammer	4,44	11,89
„ zweiter und dritter „	2,63	11,28
„ dritter und vierter „	1,40	10,86
„ vierter und fünfter „	0,70	10,61
„ fünfter und sechster „	0,26	10,46
„ sechster Kammer und Gay-Lussac . . .	0,035	10,38

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 302.

Nach Mitteilungen von Benker (1902) soll bei „Intensivbetrieb“ im ersten Viertel der ersten Kammer (bei drei Kammern) 10 Proz. der Gesamtreaktion stattfinden; der größte Fall der gebildeten Säure findet aber erst in der Mitte der Kammer statt.

Eine ausgedehnte Untersuchung über die in den Bleikammern vor sich gehenden Erscheinungen ist von mir zusammen mit Naef in der Fabrik zu Ütikon bei Zürich gemacht worden, wo uns einige Monate lang ein Kammersystem zu diesem Zwecke zur Disposition gestellt wurde. Aus unserem Berichte darüber[1]) habe ich schon mehrere Stellen angeführt, u. a. die Analysenmethoden (S. 622) und die Beobachtungen der Kammertemperaturen (S. 945). Hier sei nur ein sehr kurzer Auszug aus den erhaltenen wichtigen Resultaten gegeben, und darauf verwiesen, daß eine später von Retter angestellte Untersuchung an im Betrieb stehenden Kammersystemen[2]) zu ganz ähnlichen Ergebnissen geführt hat. Das aus drei Kammern bestehende System zu Ütikon ist schon auf S. 945 kurz beschrieben worden. Sie wurden an zwölf verschiedenen Stellen mit vollständigen Sätzen von Absorptionsröhren, großen Aspiratoren und allen anderen Apparaten versehen, welche zur Ausführung der eingehendsten und genauesten Analysen der Kammergase, welche bis dahin gemacht worden sind, dienen konnten[3]).

Der erste von sechs Versuchen bewies, daß in einem normal arbeitenden Kammersystem, welches reichlich, aber nicht übermäßig mit Salpeter versehen war, die beiden letzten Kammern gar kein Stickstoffperoxyd[4]), sondern ausschließlich Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid) enthielten. Berzelius und später R. Weber und Hasenclever hatten behauptet, daß N_2O_3 der wirkliche Sauerstoffüberträger sei, während die meisten anderen Chemiker N_2O_4 dafür ansahen; aber Berzelius warf überhaupt damals noch N_2O_3 und N_2O_4 zusammen, und weder Weber noch Hasenclever, welche natürlich diese

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 5 ff. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4. — [3]) Es ist nicht zu leugnen, daß selbst diese Analysen die wirklichen Tatsachen nicht genau darstellen. Gewisse Veränderungen können und müssen sogar beim Durchstreichen der Gase durch die Absorptionsapparate stattgefunden haben. Im besonderen ist die Bestimmung des Stickoxyds keine sehr genaue Operation (S. 425 und 623). Auch kann man nicht annehmen, daß die angesaugten Gasproben immer den Durchschnitt des betreffenden Teiles der Kammer darstellten, und es war ganz unmöglich, so zu verfahren, daß eine und dieselbe Gasmenge auf ihrem Wege durch die Kammern verfolgt worden wäre. Unsere Analysen können daher nicht den Anspruch erheben, in allen Einzelheiten als maßgebend zu gelten; aber man darf sie sicher als den allgemeinen Gang des Prozesses darstellend betrachten. Sorel hat unsere Methoden kritisiert, aber keine besseren vorgeschlagen; sein eigenes Verfahren, nur die Tropfsäuren zu analysieren, ist ganz irreführend, da es keinerlei Notiz von dem Verhältnis von Sauerstoff und Stickoxyd in den Gasen nimmt; und wenn er, wie es den Anschein hat, die Reduktionskraft der Säuren dadurch maß, daß er eine Lösung von Chamäleon in die Säure einlaufen ließ, so muß er selbst da Salpetersäure gefunden haben, wo keine vorhanden war, wie ich schon 1877 bewiesen habe (Berl. Ber. **10**, 1047). — [4]) Um Wiederholungen zu vermeiden, unterscheide ich nicht zwischen NO_2 und N_2O_4, sondern nenne die Mischung immer „Stickstoffperoxyd“, was dasselbe wie „Stickstofftetroxyd“ oder die ungenaue Bezeichnung: „Untersalpetersäure“ bedeutet. In dem oben folgenden Auszuge aus unseren Beobachtungen von 1883 ist die Bezeichnung „Stickstofftrioxyd“ oder „Salpetrigsäureanhydrid“ beibehalten, aber wir wissen jetzt (vgl. S. 363), daß diese damals für richtig gehaltene Bezeichnung nicht genau ist, und daß dasjenige, was nach den Analysen als N_2O_3 gefunden wird, beim Freiwerden größtenteils in NO und NO_2 zerfällt.

beiden Körper scharf unterscheiden, gaben irgend welchen Beweis für ihre Annahme, daß das salpetrige Gas in der Kammer N_2O_3, nicht N_2O_4 ist. Die Beobachtungen von Naef und mir gaben zum ersten Male eine tatsächliche Unterlage für die Behauptung, daß Salpetrigsäure der wirkliche Sauerstoffüberträger in dem Bleikammerprozeß ist. Unsere Beobachtungen haben mit Klarheit die Tatsache festgestellt, daß in einer normal arbeitenden Kammer kein „freies" Stickstoffperoxyd[1]) gefunden wird, und dies ist auch von Retter (a. a. O.) vollkommen bestätigt worden. Allerdings war es unmöglich, zwischen den einzelnen Stickstoffoxyden in der ersten Kammer genau zu unterscheiden, da leider keine analytischen Methoden hierfür bekannt sind, durch welche dies in Gegenwart der dort vorhandenen großen Menge von SO_2 geschehen könnte; alles was man tun kann, ist, die Stickstoffoxyde entweder als NO und N_2O_3, oder als NO und N_2O_4 zu berechnen. Aber daß das erstere dem letzteren vorzuziehen ist, erhellt aus unseren weiteren Versuchen, welche zeigten, daß selbst dann, wenn auf abnormem Wege N_2O_4 in der letzten Kammer erzeugt worden war, doch die zweite (vorletzte) Kammer nie freies (d. h. überschüssiges) N_2O_4 enthielt. A priori ist es demnach höchst unwahrscheinlich, daß die erste Kammer, wo die reduzierende Wirkung der SO_2 so viel vorherrschender als in der zweiten und dritten Kammer ist, der Stickstoff in einem höheren Oxydationszustande als in den hinteren Kammern existieren sollte. Es muß daher als Tatsache hingestellt werden, daß die in den letzten Kammern vorhandenen Stickstoffoxyde im wesentlichen die Zusammensetzung von Stickstofftrioxyd haben, in der ersten Kammer von überschüssigem Stickoxyd, NO, begleitet.

Bei einer anderen Reihe von fünf Versuchen wurde die Menge des Salpeters weit über das normale Maß hinaus vergrößert, so daß massenhaft gelbe Dämpfe aus dem Gay-Lussacturm entwichen. Unter diesen anomalen Bedingungen wurde in der dritten, aber nie in der zweiten Kammer freies (überschüssiges) Stickstoffperoxyd gefunden. Die Kammern enthalten also „freies" Stickstoffperoxyd nur bei abnorm starker Salpeterzufuhr. Die Bildung von N_2O_4 muß als eine sekundäre Reaktion angesehen werden, welche auf folgendem Wege verursacht wird. Bei abnorm starker Salpeterzufuhr wird die Oxydation von SO_2 zu H_2SO_4 schon in den ersten Kammern fast zu Ende geführt, soweit dies überhaupt angeht (was nie bis zum völligen Verschwinden der SO_2 geht). Daher schwebt sehr wenig Schwefelsäure als Nebel in der letzten Kammer und es besteht daher kein Hindernis für die Oxydation von NO bis zu N_2O_4, während diese Reaktion, wie wir sehen werden, bei Gegenwart von Schwefelsäure allerdings nicht eintritt. Außerdem ist die in den berührten Fällen noch anwesende Menge von SO_2 so außerordentlich gering (0,0004 bis 0,002 Proz.), daß ihre reduzierende Wirkung kaum mehr fühlbar sein kann. Der aus alledem zu ziehende Schluß ist, daß das „freie" Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), welches ja in normal arbeitenden Kammern gar nicht vorhanden ist, keinen wesentlichen Anteil an der Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern haben kann.

---

[1]) Unter „freiem" Stickstoffperoxyd verstehen wir hier und in allen folgenden Fällen diejenige Menge von NO_2, die über dasjenige hinausgeht, was nach der Gleichung: $NO + NO_2 = N_2O_3$ erforderlich ist, um mit dem vorhandenen Stickoxyd zur Bildung von Stickstofftrioxyd zusammenzutreten.

(So oft ich von „normal“ und „abnorm“ arbeitenden Kammern rede, verstehe ich diese Ausdrücke in dem für die ältere Arbeitsweise geltenden Sinne, d. h. für einen Kammerraum von mindestens 1 cbm pro Kilogramm verbranntem Schwefel. Bei dem „Intensivbetrieb“, von dem so oft die Rede gewesen ist, wo man die Säureproduktion bis zu einem Kammerraume von nur 0,75 cbm und noch weniger pro Kilogramm Schwefel treibt, muß man mit einem sehr großen Überschuß von Salpeter arbeiten, den man in allen anderen Fabriken „abnorm hoch“ nennen würde, der es aber unter diesen Umständen nicht ist. Dies führt dann zu dem regelmäßigen Auftreten von Stickstoffperoxyd in der letzten Kammer und vielleicht sogar von Salpetersäure in der Nitrose vom Gay-Lussacturm. Sorels Angaben über diesen Punkt werden freilich durch den oben S. 961 berührten Fehler in seiner analytischen Methode unsicher gemacht, da dieser Fehler das Verhältnis von Salpetersäure größer als in Wirklichkeit erscheinen lassen muß.)

Weitere Versuche von Naef und mir erwiesen folgende wichtige Tatsachen: 1. Selbst bei abnorm niedrigem Sauerstoffgehalt der Austrittsgase (4 Proz.) tritt die Bildung von „freiem“ N_2O_4 ein, wenn ein Überschuß von Salpeter in die Kammern eingeführt wird. 2. Selbst bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt der Austrittsgase (8,18 bis 9,19 Proz.) wird kein freies N_2O_4 gebildet, wenn die Zufuhr von Salpeter normal gewesen ist. Dies zeigt, daß die in die Kammern eingeführte Luftmenge gar keinen Einfluß auf die Bildung von freiem Stickstoffperoxyd hat, welche vielmehr ausschließlich durch einen Überschuß von Salpeter veranlaßt wird.

In unserer Arbeit folgen dann Versuche über den Verlust an Stickstoffverbindungen, welche später erwähnt werden sollen, und dann Versuche über die Verteilung der Gase und den Fortschritt des Kammerprozesses. Für diesen Zweck waren acht Gruppen von Absorptionsapparaten an verschiedenen Teilen der Kammer angebracht, von denen immer drei auf einmal arbeiteten; an jedem Orte wurden immer mindestens 20 Liter Gase angesaugt, und der Versuch ging durch fünf oder sechs Stunden fort. Es wurden fünf vollständige Versuchsreihen der Art durchgeführt, welche sowohl die normale Arbeit als die Arbeit bei Mangel an Salpeter in den Kammern in sich begriffen. Es würde zu weit führen, die Einzelheiten der Analysen zu geben; sie erweisen folgende Tatsachen. Wenn die Kammern normal arbeiten, nimmt der Gehalt der Gase an SO_2 rasch ab und ist in der Mitte der ersten Kammer schon von 7 auf 1,7 bis 1,9 Proz. gefallen, so daß etwa 70 Proz. der SO_2 in Schwefelsäure verwandelt worden sein muß. Von hier bis zum Ende der ersten Kammer tritt nur sehr wenig Wirkung ein, und nur 4 Proz. der ursprünglich anwesenden SO_2 werden hier oxydiert. Beim Eintritt in die zweite Kammer belebt sich die Reaktion plötzlich von neuem, und in der Mitte dieser Kammer enthält das Gas nur noch 0,2 bis 0,4 Proz. SO_2, indem bis dahin wieder 20 Proz. der ursprünglichen SO_2 absorbiert worden sind. Von hier an bis zum Ende des Systems geht die Oxydation sehr langsam vor sich und nie bis zu dem Punkte, daß alle SO_2 absolut verschwunden wäre. Die Schaulinien (Fig. 359 und 360) zeigen dies sowohl für den normalen Betrieb (dicke Linie), als auch bei mangelndem Salpeter (dünne Linie). Die Abszissen entsprechen der Länge der Kammern, die Ordinaten der prozentischen Umwandlung von SO_2 in H_2SO_4. Auch ist eine punktierte Kurve angegeben, welche den Fortschritt der Oxydation gemäß Hurters Theorie (s. unten) anzeigt, und

welche weit besser mit dem normalen Gange übereinstimmt. Diese Übereinstimmung zeigt sich noch besser in Fig. 360, welche die Beobachtungen an einem anderen, dazwischen liegenden Orte der Kammern versinnlicht.

Diese Versuche haben zum ersten Male eine später durch alle ähnlichen Beobachtungen bestätigte Tatsache aufgedeckt, deren ganze Bedeutung im 9. Kapitel klar werden wird, nämlich die, daß die Umwandlung des SO_2 zu H_2SO_4 bis zur Mitte der ersten Kammer sehr schnell vor sich geht, dann sehr stark nachläßt, aber beim Übertritt der Gase in die nächste Kammer eine plötzliche Belebung erfährt. Damals erklärten wir diese Tatsache nur durch eine bessere Mischung der Gase, aber wir werden sehen, daß diese Erklärung durch andere und vielleicht noch wichtigere Tatsachen ergänzt werden sollte.

Die von uns zu Ütikon gemachte Beobachtung, daß die Reaktionen, nachdem sie in dem hinteren Teile der ersten Kammer nachgelassen haben, plötzlich

Fig. 359.

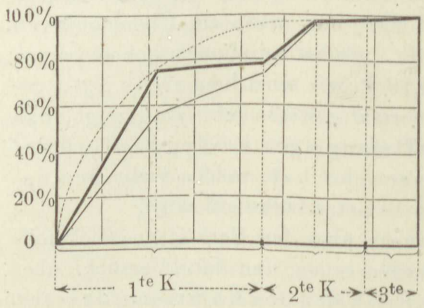
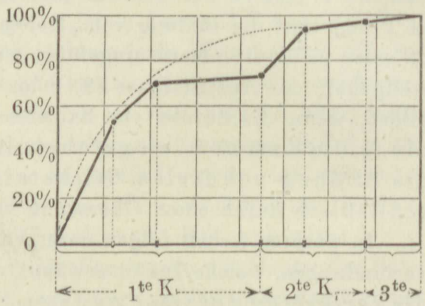


Fig. 360.



wieder aufleben, sobald die Gase in die nächste Kammer eintreten, ist durch spätere Beobachtungen von Naef in Widnes [1]), von Schertel in Freiberg [2]), von Sorel [3]) und von Retter [4]) bestätigt worden und muß nunmehr als eine feststehende Tatsache angesehen werden, woraus Folgerungen für die Theorie des Bleikammerprozesses im 9. Kapitel gezogen werden sollen. Hervorzuheben ist namentlich auch die ausführliche Versuchsreihe, welche von Schertel und Hübner in der Muldener und Halsbrücker Hütte durchgeführt worden ist [5]). Obwohl die Ergebnisse bei diesen mit sehr armen und wechselnd zusammengesetzten Gasen, ohne Gloverturm, arbeitenden Kammern keineswegs in allen Beziehungen als normal angesehen werden können, so erweisen sie doch ganz unzweideutig das Erlahmen der Reaktionen in der hinteren Kammerhälfte und ihre sprunghafte Belebung beim Eintritt in eine neue Kammer.

Eine weitere Versuchsreihe erstreckte sich auf die Frage, bis zu welchem Grade die Gase in ihrem Fortschreiten durch die Kammern sich mischen. Zu diesem Zwecke wurden die Gase gleichzeitig an drei Orten, welche in derselben Vertikallinie in der Längswand der ersten Kammer lagen, abgesaugt und analysiert mit folgenden Ergebnissen (a = oben, b = mitten, c = unten):

[1]) Chem. Ind. 1885, S. 285. — [2]) Ebend. 1889, S. 80. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 270. — [4]) Ebend. 1891, S. 4. — [5]) Sächs. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen 1890, S. 138 ff.

	1			2			3			4			5		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
O . .	9,63	10,37	8,45	5,15	5,62	5,18	6,68	6,07	6,04	5,98	—	5,42	6,37	6,27	6,27
N . .	89,90	88,89	90,64	92,05	92,26	92,47	91,28	91,84	91,90	92,64	—	93,27	91,77	91,70	91,76
SO_2 .	0,47	0,73	0,91	2,28	1,99	2,18	1,86	1,94	1,88	1,20	—	1,20	1,86	2,03	1,97
NO .	—	—	—	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	—	0,06	—	—	—
N_2O_3	—	—	—	0,10	0,09	0,11	0,12	0,09	0,12	0,12	—	0,14	—	—	—

Die hier gefundenen Unterschiede zwischen *a*, *b* und *c* erscheinen doch nur unbedeutend.

Für die folgenden Versuche wurden drei Bleiröhren durch die Kammerdecke in der Mittellinie durchgeführt, auf demselben Querschnitt, wo die drei Punkte *a*, *b* und *c* an der Seitenwand angebracht waren; die drei inneren Röhren reichten bis zu denselben Höhen wie die Punkte *a*, *b* und *c* herab. An allen sechs Punkten wurden gleichzeitig Gasanalysen gemacht, mit folgenden Ergebnissen:

	a oben		*b* mitten		*c* unten	
	innen	außen	innen	außen	innen	außen
Versuch A: O . . .	5,34	7,12	7,76	7,36	6,93	7,39
N . . .	90,43	91,07	89,98	90,78	90,71	90,85
SO_2 . .	2,03	1,06	2,08	1,67	2,18	1,58
NO . .	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10	0.10
N_2O_3 . .	0,12	0,08	0,11	0,09	0,07	0,08
Versuch B: SO_2 . .	2,20	1,96	2,03	1,82	2,07	1,93

Auch hier sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase weit geringer als man früher annahm. Im besonderen zeigte sich, entgegen den früheren Theorien, das Schwefeldioxyd oben, mitten und unten fast gleichmäßig verteilt. Jedoch muß bemerkt werden, daß ausnahmslos erheblich weniger SO_2 in der Nähe der Kammerwand als im Zentrum der Kammer gefunden wurde. Hierauf wurde von uns schon damals (a. a. O. S. 17) aufmerksam gemacht; wir führten ausdrücklich an, daß die Reaktion zwischen SO_2 und O in der Nähe der Kammerwandungen entschieden stärker als im Zentrum vor sich geht. Eine volle Erklärung dieser Tatsache wurde erst einige Jahre später durch Sorels Theorie gegeben.

Eine letzte Beobachtungsreihe an drei übereinander liegenden Stellen im ersten Viertel der Kammer zeigte:

	Versuch A			Versuch B		
	oben	mitten	unten	oben	mitten	unten
O	6,59	6,26	6,79	5,89	6,07	5,81
N	90,34	90,13	90,14	90,70	90,31	90,86
SO_2	3,07	3,61	3,07	3,41	3,62	3,33

Die Eintrittsgase hatten 6,6 Proz. SO_2 enthalten, so daß an dieser Stelle, 9 m von der Vorderwand der Kammer entfernt, schon 50 Proz. der SO_2 verschwunden waren.

Alle diese Versuche (mit denen die auf S. 945 ff. beschriebenen Temperaturbeobachtungen zusammenstimmen) beweisen, daß die Gase innerhalb der Kammer sich sehr schnell mischen, welches auch die Ursache hiervon sei, daß aber diese Mischung keine vollkommene ist; es findet sich immer mehr Schwefeldioxyd in dem zentralen Teile der Kammer als an der Außenseite, oder oben und unten. Retter (a. a. O.) bestätigt dies.

Es muß besonders betont werden, daß die Unterschiede zwischen den Analysen der verschiedenen Gasproben weit größer sind, als sich durch die Ungenauigkeit der Methoden oder durch Analysenfehler erklären läßt. Sie beweisen entschieden, daß an verschiedenen Stellen desselben Querschnittes mehr SO_2, an gewissen mehr O, an gewissen mehr Salpeter und, wie man ohne den allermindesten Zweifel hinzufügen kann, an gewissen Stellen mehr Feuchtigkeit als an anderen Stellen desselben Querschnittes vorhanden ist. Wer immer die Schwierigkeit der vollständigen Mischung zweier Gasströme bei Versuchen in kleinem Maßstabe kennen gelernt hat, wird dies für selbstverständlich ansehen. Diejenigen daher, welche (wie früher Schertel und Sorel) behaupten, daß die Analysen von Naef und mir eine vollkommen gleichförmige Zusammensetzung der Gase in demselben Querschnitt der Kammer erweisen und welche daraus die Nutzlosigkeit einer innigeren Mischung schließen, sind ganz und gar im Unrecht, da jene Behauptung eben irrig ist; Schertels neuere Beobachtungen[1]) erweisen gerade auch die keineswegs vollkommene Mischung der Gase durch den ganzen Querschnitt der Kammer hindurch.

Die Beobachtungen von Naef und mir, sowie die späteren von Retter haben alle die verschiedenen Theorien widerlegt, nach denen der Schwefelsäurebildungsprozeß entweder hauptsächlich in der Nähe des Kammerbodens (H. A. Smith) oder unmittelbar unter der Decke (Mactear) stattfinde. Sie sind aber vollkommen vereinbar mit Sorels Ansicht (s. unten), welche eine stärkere Säurebildung in der Nähe der Kammerwandungen voraussetzt, und mit derjenigen von Abraham[2]) über die Art des Weges, den die Gase in den Kammern zurücklegen. Nach Widerlegung der von Schwarzenberg geäußerten Meinung, nach der die Pyritofengase sofort an die Kammerdecke steigen und dann allmählich in fast horizontalen Schichten niedersinken sollen, gibt Abraham seine eigene Ansicht wie folgt. Das Röstgas begegnet beim Eintritt in die erste Kammer einer Gasmischung, deren Temperatur und Zusammensetzung sich nur wenig von seiner eigenen unterscheidet, und breitet sich daher über den ganzen Vorderteil der Kammer von oben nach unten aus, worauf es durch den Zug in der Kammer langsam über deren ganzen Querschnitt fortgeführt wird. Auch die Bildung der Schwefelsäure findet regelmäßig und gleichmäßig an allen Punkten eines bestimmten Querschnittes (im rechten Winkel zur Längsachse der Kammer) statt, erst langsam, dann schneller. [Dies ist doch wohl nicht richtig. G. L.] Die durch die Reaktion entwickelte Wärme erhöht die Temperatur im Inneren, während diese Wärme an den Seitenwänden und der Decke durch Ausstrahlung entzogen wird. Dies verursacht einen Unterschied in der Temperatur und der Dichte der Gase, welcher notwendigerweise zu deren Aufsteigen im Zentrum des Längsschnittes und ihrem Herabsinken an den Kammerwänden führen muß. Da die Ursache dieser

[1]) Sächs. Jahresber. 1890, S. 144. — [2]) Dingl. polyt. Journ. **245**, 216 (1882).

Temperaturdifferenz eine konstant wirkende ist, so geht die eben beschriebene Bewegung durch die ganze Länge der Kammer hindurch und wird nur an den Endwänden modifiziert, sowohl durch deren abkühlende Wirkung, als durch die durch die Verbindungsröhren hervorgebrachte Konzentration des Gasstromes. Daher schreiten die Gase in senkrechten Schichten im rechten Winkel zu der Längsachse der Kammer von vorn nach hinten fort; aber jedes einzelne Gasmolekel beschreibt eine Spirallinie, deren Achse mit der Längsachse der Kammer parallel ist.

[Dies ist natürlich nur ein allgemeiner Ausdruck für den Weg der Gase in der Kammer, welcher durch besondere Umstände örtlich abgeändert wird; aber es erklärt die annähernde Gleichförmigkeit der Zusammensetzung der Gase und der Temperaturen, wie sie von Naef und mir, von Retter und selbst von Mactear beobachtet worden ist; Abrahams Vorstellung kann also als eine Annäherung an die Wahrheit angesehen werden. G. L.]

Hartmann und Benker[1]) akzeptieren diese Theorie und basieren darauf ihre Einrichtung zur Hervorbringung der geeigneten Bewegungen der Gase mittels eines am Ende des Systems aufgestellten Ventilators, wodurch sie eine sehr starke „Intensivproduktion" erreichen wollen. Ph. Meyer[2]) widerspricht ihren Behauptungen.

Porter[3]) machte einige Versuche mit einem gläsernen Kammermodell, aus denen er schloß, daß man die Röstgase in die Kammer am Boden, und den Wasserdampf an beiden Kammerenden einführen solle, damit er sich mit dem Zentralkern der ein- und austretenden Gase gründlich mischen könne.

Rabe[4]) (D. R.-P. Nr. 237561), ausgehend von der Annahme, daß Abrahams Theorie richtig sei, schlägt vor, die Gase in die Kammer in der Richtung jener Spirallinien einzuführen, nämlich in der Mitte der Vorderwand, mit aufsteigender Richtung, so daß sie sofort an die Decke steigen, dann an den Boden sinken und auf diese Art die doppelten Spirallinien entstehen. Man kann ihnen durch seitliche Abzweigungen noch besondere Wege anweisen. Die Bewegung der Gase in der gewünschten Richtung wird befördert durch Strahlen von Wasserstaub oder Wasserdampf, nicht entgegen der Richtung des Gasstromes, wie es Hartmann und Benker wollen[5]), sondern parallel damit, zu welchem Zwecke sie so gestellt werden, daß sie gegen die Seitenwände oder im Zentrum nach oben ausströmen, so daß das als Staub oder Dampf eingeführte Wasser erst dann am Boden anlangt, wenn es schon in Schwefelsäure umgewandelt ist. Da dies doch nicht ganz gleichmäßig an allen Stellen eintreten kann, so erzeugt man den Sprühregen am besten gleich mit verdünnter Säure. Dieses Verfahren zur Beförderung der Spiralbewegung der Gase mittels richtig angebrachter Sprühregen kann man auch bei Meyers Tangentialkammern (s. unten) anwenden, sowohl für den oberen als auch besonders für den unteren Teil der Kammer.

Th. Meyer[6]), unter Bezugnahme auf einen früher erwähnten Aufsatz über den vorliegenden Gegenstand, sagt, daß man Rabes Ansichten nicht akzeptieren könne, bis Versuche in großem Maßstabe darüber angestellt worden seien, sowohl in bezug auf die Art der Einführung der Gase in die Kammer, als

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 861 ff. — [2]) Ebend. 1904, S. 927. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 476. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 8 ff. — [5]) Ebend. 1903, S. 865. — [6]) Ebend. 1910, S. 55.

auch insbesondere in bezug auf die Stellung von Wasserstaub- oder Säurestaubstrahlen in der durch Abrahams Theorie vorgeschriebenen Richtung. Schon im Jahre 1900, als die ersten „Tangentialkammern" gebaut wurden, habe er die Dampfstrahlen tangential gestellt, so daß keine Neuheit darin liegen würde, dasselbe auch mit Flüssigkeitsstrahlen zu tun, aber seine eigenen Versuche in dieser Richtung ergaben durchaus nicht den erwarteten Erfolg in bezug auf die Verstärkung der Spiralbewegung, und die Kosten des Pumpens und Einspritzens sämtlicher Kammersäure auf diesem Wege wären ganz prohibitiv. Für Tangentialkammern besteht keine Notwendigkeit einer derartigen künstlichen Beförderung der Gasbewegung.

Hierauf antwortet Rabe[1]). Die oben (S. 967) erwähnten Versuche von Porter mit einem Glasmodell könnten gar nichts beweisen, da sie mit kalten Gasen und überhaupt unter Umständen angestellt wurden, die von denen der Bleikammern ganz und gar abweichen. Er hält seine Ansichten aufrecht und empfiehlt wiederum die Einführung einer großen Menge Kammersäure in Form eines Staubstrahles, um die Gase in die richtige Bewegung zu bringen und abzukühlen, insbesondere auch für Tangentialkammern.

Andererseits untersuchte Beskow[2]) experimentell die Bewegung der Gase in den gewöhnlichen (eckigen) Bleikammern in derselben Weise, wie er es früher mit den Meyerschen Tangentialkammern getan hatte (s. S. 662). In diesem Falle fand er keine der Theorie von Abraham entsprechenden Strömungen, aber er faßte die Idee, solche Strömungen dadurch hervorzubringen, daß man die Gase vor dem Eintritt in die Kammern auf zehn kleinere Röhren verteile und an verschiedenen Stellen nahe am Kammerboden einblase. Er nahm auch ein schwedisches Patent (Nr. 28 332) dafür, aber eine nach dieser Idee in Helsingborg erbaute Kammer erfüllte nicht seine Erwartungen in bezug auf Vermehrung der Produktion und Verminderung des Salpeterverbrauches. Später wurde Rabes System veröffentlicht, ohne auf Beskows frühere Arbeiten in dieser Richtung Rücksicht zu nehmen.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 189 238) führt die Gase an der Kammerdecke durch zentrale oder symmetrisch angeordnete Öffnungen ein; nachdem sie sich ohne mechanische Vorrichtungen gleichmäßig über die ganze Kammer verbreitet haben, verlassen sie dieselbe durch zentrale Öffnungen im Boden. Nach ihrem D. R.-P. Nr. 189 330 überträgt sie dieselbe Art der Einführung und Wegführung der Gase auch auf Reaktionstürme, und ihr D. R.-P. Nr. 189 834 zeigt, wie man eine Spiralbewegung der Gase in Kammern von kreisförmigem Querschnitt durch passend eingerichtete Scheidewände hervorbringen kann, wie schon auf S. 663 erwähnt ist.

Kohlensäure in Kammergasen.

Es wird gewöhnlich von Praktikern angenommen, daß die Kohlensäure einen sehr schädlichen Einfluß in den Bleikammern ausübe, und namentlich aus diesem Grunde hält man den aus den Steinkohlen ausgelesenen Kies für ein sehr schlechtes Material zur Schwefelsäuredarstellung (S. 69, 496). Wenn dem so ist, so versteht man um so leichter, warum die Vorschläge zur Füllung der Bleikammern mit Koks erfolglos gewesen sind (S. 690). Was der Grund davon sein soll, ist noch nicht klar. Manche Praktiker nehmen an,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1115. — [2]) Ebend. 1911, S. 200 ff.

daß die Kohlensäure Schichten bildet, welche die innige Berührung der Gase miteinander und mit der Bodensäure hindern; aber es sind mir keine direkten Beobachtungen über diesen Punkt bekannt, außer in einem Falle, wo mit einer an kohlensauren Salzen reichen Blende gearbeitet wurde und wo man durch viele Gasanalysen fand, daß sich die Kohlensäure in den Ecken und anderen „toten" Plätzen anhäufte, während der Hauptstrom des Gases viel weniger Kohlensäure enthielt. Dieser Gegenstand sollte näher untersucht werden, da doch anderwärts keine Schwierigkeiten aus dieser Ursache bemerkt werden. So ist mir eine böhmische Fabrik bekannt, in der ein 10 Proz. Bitumen enthaltendes Material gebrannt wird. Auch die Gasreinigungsmasse bringt zuweilen durch die ihr anhängenden teerigen Substanzen viel Kohlensäure in das Kammergas. In einem mir bekannten Falle enthält das Röstgas aus Gasschwefel etwa 5 Proz. SO_2 und 4 bis 5 Proz. CO_2, das Kammeraustrittsgas 7 bis 8 Proz. O; das Ausbringen an Schwefelsäure ist normal, der Salpeterverbrauch allerdings hoch; aber letzteres kommt sicher zum Teil, möglicherweise ganz auf die Rechnung von unzureichendem Gay-Lussacraum. Auch ist nicht zu übersehen, daß eine ziemliche Anzahl von (sämtlich kleinen) Schwefelsäurefabriken in England ganz oder vorzugsweise den Kohlenschwefelkies (coal-brasses) brennt, allerdings vermutlich mit schlechtem Ausbringen.

Zeitdauer des Durchganges der Gase durch die Kammern.

Man hat Berechnungen angestellt über die Zeit, welche die Gase in den Kammern verbleiben, ehe die Fabrikation der Schwefelsäure beendigt ist. Dieser Gegenstand ist in der 1. Aufl. dieses Buches **1**, 425 ff. ausführlich behandelt; hier sei nur angeführt, daß nach Berechnungen von Schwarzenberg die Gase in $5^3/_4$ Stunden durch die Kammern gehen, während Bode auf $3^3/_4$ Stunden kommt, und ich selbst (bei Annahme eines Kammerraumes von 1,2 cbm pro 1 kg Schwefel und Eintrittsgasen von 8 Proz. SO_2) auf $2^3/_4$ Stunden komme. Es ist dort auch berechnet, daß bei einem Verbrauch von 4 Tln. Natronsalpeter auf 100 Tle. verbrannten Schwefel das Salpetergas 130 mal seine Sauerstoff übertragende Wirkung ausübt, ehe es in einer oder der anderen Form verloren geht. Sorel berechnet, daß bei einem mit „Intensivbetrieb" arbeitenden System, mit nur 0,7 cbm Kammerraum auf 1 kg Schwefel (im Winter), die Gase schon in 1 Stunde 34 Minuten durch die Kammer hindurchgehen.

Untersuchung der Austrittsgase des Kammernsystems.

Abgesehen von der schließlichen Kontrolle des Prozesses durch häufige Ermittelung des Ausbringens an Säure und des Verbrauches von Salpeter, wovon wir später reden werden, ist es sehr wünschenswert und wird es in der Tat seit längerer Zeit in England durch das Gesetz vorgeschrieben, eine Kontrolle über die in die Atmosphäre entweichende Menge von Säuren auszuüben. Soweit es sich um Gasverluste durch Ausblasen der Kiesöfen, beim Einsetzen von Salpeter, durch Lecke in den Kammern usw. (in England als „low-level escapes" zusammengefaßt) handelt, kann man diese nicht direkt abschätzen; gerade diese Gasverluste werden am ehesten bemerkt, und obwohl sie an den in der unmittelbaren Nachbarschaft befindlichen Orten sehr lästig werden können, so machen sie doch kaum je einen erheblichen Prozentsatz auf den

verbrannten Schwefel aus. Anders verhält es sich mit den am Ende des ganzen Systems in die Atmosphäre entweichenden Gasen, ob sie nun durch ein einfaches Rohr oder durch einen Gay-Lussacturm oder durch den Kamin abziehen. Diese Austrittsgase können einen beträchtlichen Fabrikationsverlust und zugleich eine wirkliche Belästigung für einen ziemlich großen Umkreis um die Fabrik veranlassen, obwohl letzteres meist nur zeitweise und bei ungünstigem Wetter stattfindet. Vor der Einführung der Salpeterwiedergewinnung müssen diese Verluste sowohl an den Säuren des Schwefels als an solchen des Stickstoffes viel größer als jetzt gewesen sein, da die ganze Arbeitsweise unvermeidlich dahin führen mußte; aber dies läßt sich nicht ganz sicher feststellen, da früher keine Beobachtungen über den Säuregehalt der Austrittsgase angestellt wurden und gegenwärtig alle ordentlich geleiteten Fabriken den Salpeter wiedergewinnen. In diesem Falle sind die Verluste nicht so groß, aber es bestehen trotzdem solche, und zwar in größerem Maße, als man früher vermutete. Unter den ersten, welche die Aufmerksamkeit darauf lenkten, daß es notwendig sei, die Austrittsgase regelmäßig auf ihren Säuregehalt zu prüfen, waren Mactear[1]) und G. E. Davis[2]).

Eine solche Kontrolle ist in England seit 1881 unvermeidlich, da das Gesetz vorschreibt, daß die Menge der aus einem „Alkaliwerk" entweichenden Säuren des Schwefels ein Maximum von 4 Grains pro Kubikfuß (= 9,2 g pro Kubikmeter), berechnet als SO_3, nicht übersteigen darf. Über Stickstoffsäuren oder Stickoxyd sind keine Vorschriften gemacht, vermutlich weil die davon aus einem „Alkaliwerk" entweichenden Mengen nie so groß sind, um einen öffentlichen Übelstand auszumachen; aber für den Fabrikanten selbst ist es um so wichtiger, zu wissen, wie viel Salpeter er in dieser Form verliert, und es verursacht auch nicht viel mehr Mühe, dies gleichfalls zu ermitteln.

In Deutschland ist durch eine Verordnung vom 1. Juli 1898 die Maximalmenge von Säuren im Austrittsgase aus den Schwefelkies brennenden Werken auf 5 g, aus den Blende brennenden Werken auf 8 g (berechnet als SO_3) festgesetzt worden. Dies umfaßt die Säuren von S und N.

Die Berichte der englischen Regierungsinspektoren zeigen, daß der wirkliche Säureverlust durch die Austrittsgase aus Schwefelsäurefabriken weit unter dem vom Gesetze gestatteten Maximalbetrage ist. Im Durchschnitt aller Werke betrug der Gehalt an Säure in den aus den Kammern entweichenden Gasen, berechnet als SO_3 im Jahre

1887 . . .	1,50	Grains pro Kubikfuß	1910 . . .	1,178	Grains pro Kubikfuß
1890 . . .	1,28	„ „ „	1911 . . .	1,153	„ „ „
1900 . . .	1,198	„ „ „	1912 . . .	1,189	„ „ „
1905 . . .	1,227	„ „ „	1913 . . .	1,182	„ „ „
1909 . . .	1,162	„ „ „			

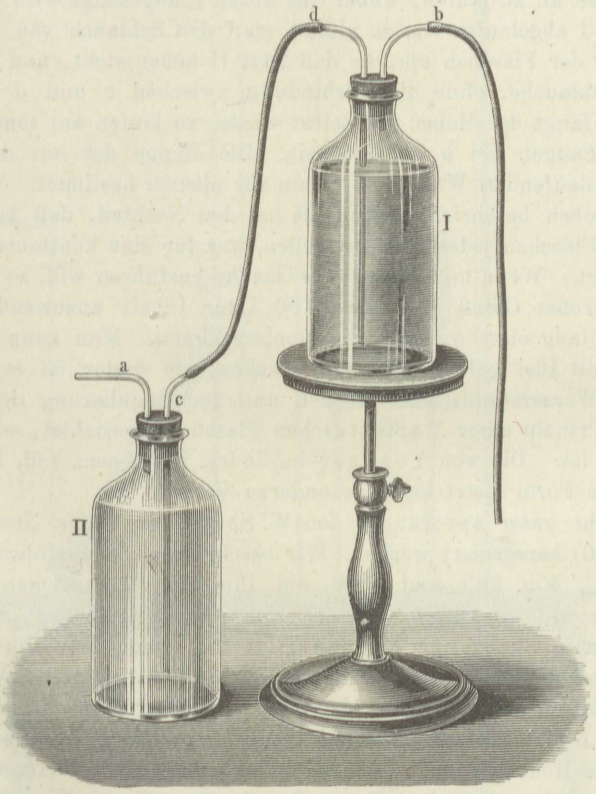
(1 Grain pro Kubikfuß = 2,3 g pro Kubikmeter). Wo keine Gase aus anderen Prozessen zu Gebote stehen, um die Austrittsgase bis auf jenes Minimum herabzubringen, ist es nach Bericht Nr. 38 zulässig, dies durch Vermischung mit atmosphärischer Luft zu tun (vgl. S. 564).

Zur Kontrolle der Säureverluste im Austrittsgase kann man zwei Methoden anwenden, nämlich entweder die Anstellung mehrerer Einzel-

[1]) Chem. News **36**, 49. — [2]) Ebend. **41**, 188.

versuche während des Tages, oder aber die kontinuierliche Absaugung von Gas durch eine Reihe von Absorptionsapparaten und Messung des durchgegangenen Gasvolums. Daß das erstere System nicht zuverlässig genug ist, liegt auf der Hand; auf die Nachtarbeit ist es überhaupt kaum anwendbar. Daher ist in den meisten Fabriken mit Recht das kontinuierliche System eingeführt worden, wozu in England häufig der von Mactear vorgeschlagene, sehr vollständige Apparat (beschrieben a. a. O.) benutzt wird. Er besteht aus einer Wasserluftpumpe zum Ansaugen der Gase, einer Anzahl von Absorptionsröhren und einer Gasuhr zur Messung des rückständigen Gases. Das

Fig. 361.



Ganze mit Hähnen und Verbindungsröhren ist in einem verschlossenen Schranke untergebracht, so daß kein Unberufener etwas daran ändern kann. Die Gasuhr hat einen Index, der so gestellt ist, daß man durch eine Beobachtung von einer Minute die Geschwindigkeit der Absaugung pro Stunde ablesen und diese danach leicht regulieren kann. Mactear schlug damals Ätznatron und Ammoniak zur Absorption vor, die nachher mittels Chamäleon auf SO_2 titriert werden sollten; aber dies muß ganz falsche Resultate liefern, die weit unter der Wirklichkeit stehen, da Natriumsulfit durch den fortwährend durchstreichenden Sauerstoff rasch oxydiert wird.

Mactears Apparat ist sehr gut, aber sehr kostspielig; auch kommt ein so empfindlicher Apparat, wie es eine Gasuhr ist, in solcher Nähe von Säuredämpfen gar leicht in Unordnung. Daher hat man meist billigere und ein-

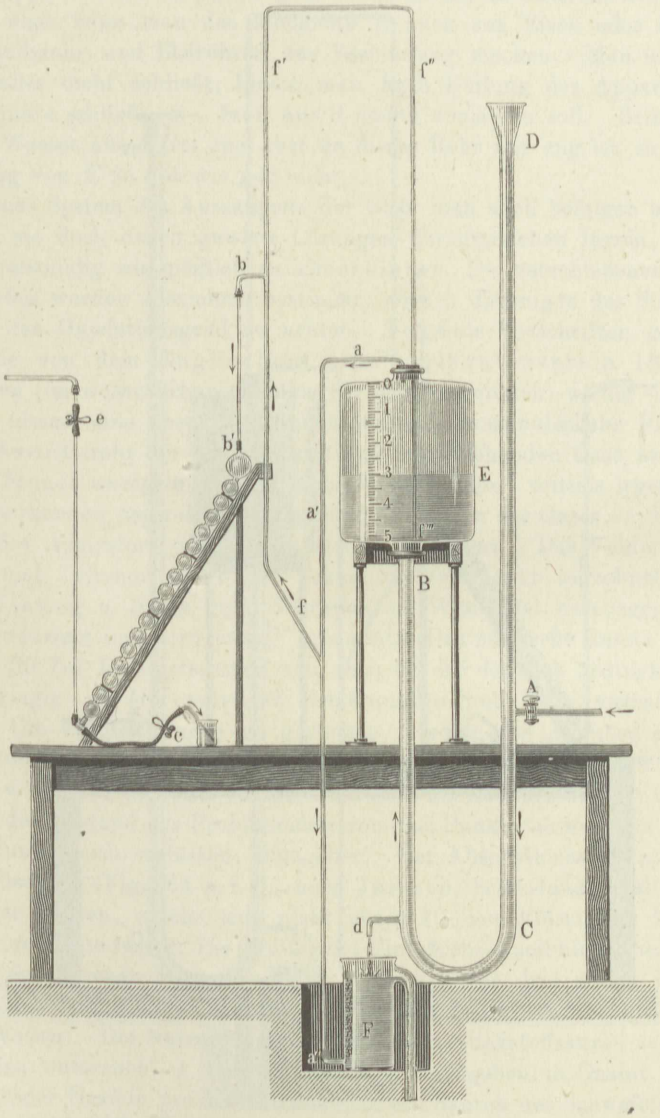
fachere Formen von Absorptionsapparaten angenommen. Einer der einfachsten ist in Fig. 361 gezeigt. Er besteht aus zwei Glasflaschen, I und II, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen sind, durch den ein Knierohr (*a*, *b*) geht, welches gerade unter dem Stopfen endigt, und ein anderes (*c*, *d*), welches bis zum Boden reicht. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Gummischlauch miteinander verbunden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit den Absorptionsapparaten. Eine der Flaschen, z. B. I, wird so aufgestellt, daß ihr Boden noch höher als die Spitze von II kommt. Wenn man nun *b* mit dem Absorptionsapparat verbindet und einen Augenblick an *a* saugt, so fängt der durch *c*, *d* und den Kautschukschlauch gebildete Heber an zu laufen, wobei Gas durch *b* angesaugt wird. Wenn das Wasser aus I abgelaufen ist, so nimmt man den Schlauch von *b* ab, kehrt die Stellung der Flaschen um, so daß jetzt II höher steht, und verbindet *a* mit dem Schlauche, ohne die Verbindung zwischen *c* und *d* anzurühren. Gewöhnlich fängt der Heber von selbst wieder zu laufen an; sonst setzt man ihn durch Saugen bei *b* in Tätigkeit. Die Menge des aus den Flaschen jedesmal auslaufenden Wassers wird ein für allemal bestimmt.

Der soeben beschriebene Apparat hat den Nachteil, daß Aufsicht nötig ist, um die Flaschen jedesmal umzustellen, was für eine kontinuierliche Probe unbequem ist. Wenn man diese ohne Gasuhr ausführen will, so empfiehlt es sich, ein großes Gefäß von etwa 100 Liter Inhalt anzuwenden, welches 24 Stunden lang ohne Aufsicht funktionieren kann. Man kann es aus Glas, Ton oder mit Blei gefüttertem Holz machen; am besten ist es zylindrisch, mit einem Wasserstandsrohr versehen und zur Regulierung des Ausflusses nach dem Prinzip einer Mariotteschen Flasche eingerichtet, wie sie S. 743 beschrieben ist. Die von Younger im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, S. 347 beschriebene Form bietet keine besonderen Vorteile dar.

Ein sehr guter Apparat ist von W. Strype in Trans. New Chem. Soc. 4, 357 (1880) konstruiert worden. Wir beschreiben ihn ausführlich mit zwei Zeichnungen, Fig. 362 und 363, die ihn in verschiedenen Stellungen zeigen; aber selbstverständlich lassen sich viele Einzelheiten ohne Schaden für das Prinzip abändern. Fig. 362 zeigt ihn, wenn man ihn mit Wasser beschickt und die alte Lösung entfernt; Fig. 363 während der Arbeit selbst. Das Meßgefäß *E* hält ungefähr 130 Liter. Es wird durch den Hahn *A* und das Rohr *CB* mit Wasser beschickt; dieses Rohr ist auf der anderen Seite bis *D* in die Höhe geführt, um den dadurch gegebenen Maximaldruck beim Füllen nie zu überschreiten. Das nach jeder Operation in *E* zurückbleibende Gas entweicht beim Wiederfüllen durch $aa'a''$ in das niedriger stehende Gefäß *F* unter einem Drucke von etwa 30 cm Wasser, und da das Rohr aa' mittels fbb' mit dem Kugelrohr kommuniziert, so wird beim Öffnen des Quetschhahnes *c* durch den Druck der ausgetriebenen Luft die alte Absorptionslösung ausgetrieben, wie es Fig. 362 zeigt. Wenn *E* voll und die Kugelröhre leer ist, wird der Hahn *A* geschlossen. Das überschüssige Wasser tropft nun aus *d* ab, wodurch alle Verbindungen entleert werden und der in Fig. 363 gezeigte Zustand hergestellt wird. Sobald man die Quetschhähne *c* und *e* (welcher letztere mit den Kammern kommuniziert) schließt, hört das Ausfließen auf und stellt sich im Apparate ein Gleichgewicht ein, entsprechend der geringen Luftverdünnung, welche durch die Wassersäule von *E* bis zu dem offenen Röhrchen *d* bedingt wird. Jetzt öffnet man den Hahn *c*, nachdem

man den Schlauch in ein die Absorptionslösung enthaltendes Becherglas getaucht hat, worauf die Lösung durch die Luftverdünnung in das Kugelrohr eingesaugt wird. Dann schließt man den Hahn c und öffnet e so weit als nötig, um Gas aus den Kammern anzusaugen, welches durch das Kugelrohr

Fig. 362.

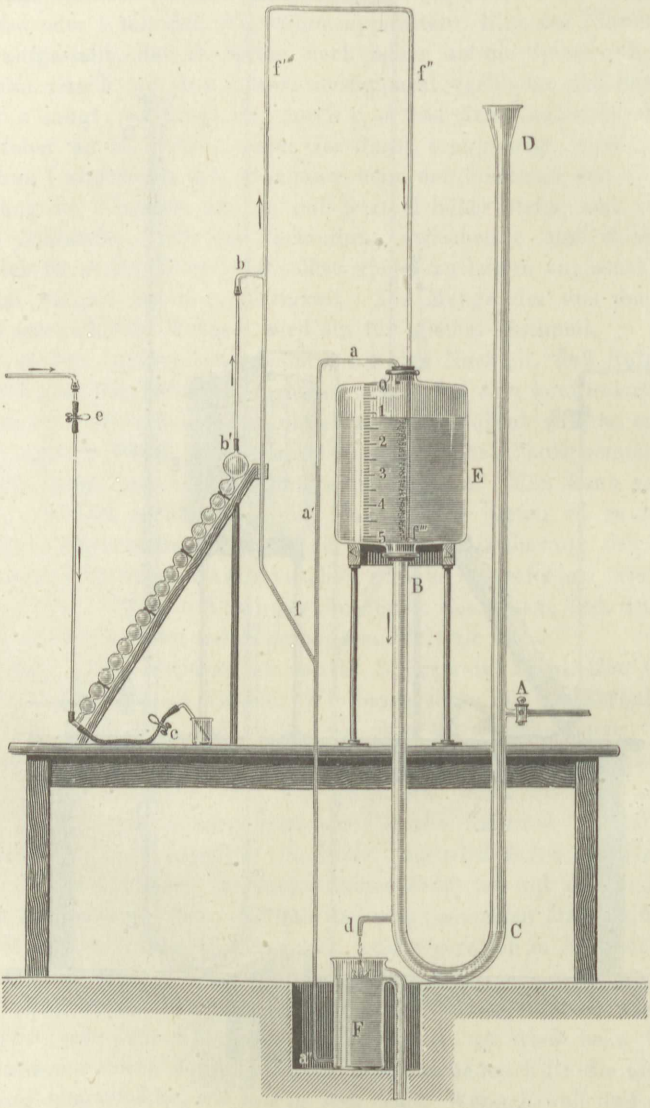


und die Röhren $b' b f' f'' f'''$ in das Meßgefäß E geht. Da f''' bis auf dessen Boden reicht, so wird der Ausfluß nach dem Mariotteschen Prinzip ein gleichförmiger sein. Das Rohr $a a' a''$ muß hydraulisch abgeschlossen sein, damit der Ausfluß gleichförmig bleibt; dies wird folgendermaßen bewirkt. Wenn man das Wasser bei A anstellt, um E zu füllen, so läuft das Wasser aus $a a'$ aus, und wenn es bis zu dem schiefen Rohre f gekommen ist, kommt Luft in dieses und die kleine Menge Wasser in f läuft ebenfalls ab. Ohne

diese Einrichtung würde jedesmal beim Füllen des Apparates etwas Wasser in die Kugelröhre getrieben werden.

Die Verhältnisse und Stellungen der einzelnen Teile sind im richtigen Maßstabe gezeichnet und sollten genau so angewendet werden. Der Absorp-

Fig. 363.



tionsapparat besteht aus 30 Kugeln von 28 mm Durchmesser, zusammengesetzt aus drei mit Kautschukröhren verbundenen Sätzen von je 10 Kugeln; die Beschickung von 300 ccm nimmt 22 der Kugeln ein, und läßt in jeder etwas freien Raum. Oben ist noch eine große Kugel von 10 cm Durchmesser, um die im Falle zu schnellen Anstellens heraufspritzende Lösung aufzufangen. Zur Absorption verwendet man 100 ccm Normalnatronlösung, verdünnt auf

300 ccm, und mit Lackmus gefärbt (Methylorange kann man in diesem Falle nicht anwenden, da es durch salpetrige Säure zerstört wird). Das Ablaufrohr *d* ist immer offen; es ist nur eng, aber doch weit genug, um das aus *E* ablaufende Wasser abzuführen und somit eine konstante Luftverdünnung zu erhalten.

Der Apparat wird am besten ganz aus Glas mit Kautschukverbindungen gemacht; doch kann man das Meßgefäß *E* auch aus Eisen oder Blei mit Wasserstandsrohr und Bleiröhren zur Verbindung machen. Man überzeugt sich, ob alles dicht schließt, indem man nach Füllung des Apparates die Hähne *c* und *e* schließt, wo dann aus *d* nichts auslaufen soll. Beim Füllen läuft das Wasser aus *d* frei aus, aber da dieses Rohr nur eng ist, so stört es die Füllung von *E* so gut wie gar nicht.

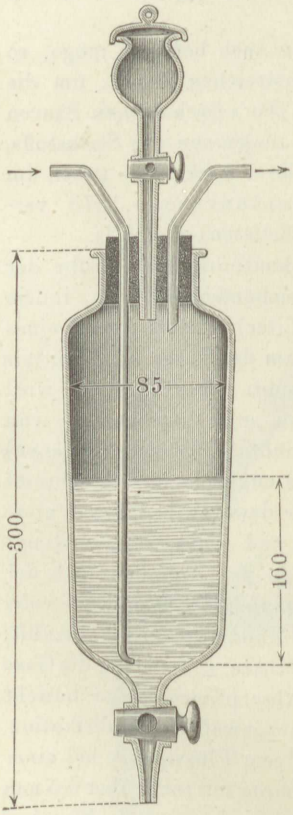
Welches System des Aussaugens der Gase man auch befolgen möge, so muß man sie doch durch gewisse Lösungen durchstreichen lassen, um die Gase so vollständig wie möglich zu absorbieren. Die verschiedenen Säuren des Schwefels werden zusammen bestimmt, ebenso diejenigen des Stickstoffs, ohne auf den Oxydationsgrad zu achten. Folgende Vorschriften geben im ganzen die von dem Englischen Sodafabrikantenverein 1878 veröffentlichten (im wesentlichen von Hurter ausgearbeiteten) wieder [1]).

Man nimmt eine über 24 Stunden laufende kontinuierliche Probe der aus dem Austrittsrohr der Gay-Lussactürme entweichenden Gase ab, indem man jede Stunde wenigstens einen Kubikfuß (27 Liter) mittels irgend eines konstant wirkenden Aspirators absaugt und das Volum des Gases $= V$ mittels Eichung des Aspirators oder einer Gasuhr bestimmt. Das Volum V wird auf 0°C und 760 mm durch die bekannten (von mir berechneten, von Friedr. Vieweg u. Sohn zum Gebrauch als Wandtafel herausgegebenen) Tabellen reduziert und wird jetzt V' genannt. (Das englische Gesetz schreibt 60°F und 30 Zoll Barometerstand vor, doch ist der dadurch bedingte Unterschied geringer als die sonstigen Fehlerquellen und kann vernachlässigt werden.) Um Vergleichungen zu gestatten, wird in den Angaben auch der Kammerraum für die verbrannte und in die Kammern gehende Menge Schwefel vermerkt, wobei man nicht die Türme, wohl aber die Kanäle (tunnels) mitzählt; auch wird der Abstand des Probierloches von dem Punkte, an welchem die Gase den Gay-Lussacturm verlassen, angegeben. Der Absorptionsapparat besteht aus vier Flaschen (Fig. 364 a. f. S., nach Jurisch, Schwefelsäurefabrikation, S. 224) oder Röhren, welche jede nicht unter 100 ccm Flüssigkeit bei einer Füllhöhe von 75 mm fassen. Die Öffnung der Einlaßröhren soll nicht über 0,5 mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm Normalnatronlauge (40,01 g NaOH im Liter), die vierte 100 ccm Wasser. Die Natronlauge muß frei von Stickstoffsäuren sein. Die Gase werden untersucht 1. auf Gesamtsäure, angegeben in Grains SO_3 pro Kubikfuß (oder Gramm pro Kubikmeter); 2. auf Säuren des Schwefels; 3. auf Säuren des Stickstoffs, beide angegeben in Grains S bzw. N pro Kubikfuß (oder in Gramm pro Kubikmeter). Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man vereinigt den Inhalt aller vier Flaschen, wobei man so wenig Wasch-

[1]) Diese Vorschriften, mit einigen Verbesserungen in Einzelheiten der Analyse, sind auch in Lunge u. Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. (1910), S. 413 ff. wiedergegeben.

wasser wie möglich anwendet, und teilt ihn in drei gleiche Teile, wovon einer als Reserve zurückbleibt. Das erste Drittel titriert man mit Normalschwefelsäure (49,045 g H_2SO_4 im Liter) zur Bestimmung der Gesamtsäure; die Zahl der zur Neutralisierung gebrauchten Kubikzentimeter Säure nennt man x. Das zweite Drittel gießt man langsam in eine warme, stark mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung; ein kleiner Überschuß der letzteren muß noch vorhanden sein und muß später reduziert werden, indem man Schwefligsäurelösung bis zu eben sichtbarer Rötung zusetzt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren in Salpetersäure umgewandelt und kein Überschuß von SO_2 ist vorhanden. Die Salpetersäure bestimmt man durch ihre Wirkung auf Ferrosulfat. 25 ccm einer Lösung von 100 g kristallisiertem Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem Liter Wasser werden in einen Kolben gegeben, 20 bis 25 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, das Ganze erkalten gelassen und das vorher mit Chamäleon behandelte Gemisch zugesetzt. Der Kolben wird durch einen mit Glasröhren versehenen Kork verschlossen und ein Strom Kohlensäure durchgeleitet, die außen unter Wasser entweicht, um den Eintritt von Luft zu verhindern. Zuerst wird auf diesem Wege mittels eines konstant wirkenden Kohlensäureapparates die Luft ausgetrieben; dann werden die Lösungen eingebracht und der Inhalt des Kolbens wird so lange zum Kochen erhitzt, bis die durch die Bildung von Stickoxyd verursachte dunkle Färbung in Hellgelb übergegangen ist. Dies dauert $^1/_4$ bis 1 Stunde, je nach der vorhandenen Menge von Salpetersäure und dem Überschuß von Schwefelsäure. Das nicht oxydierte Ferrosulfat wird mit einer halbnormalen Permanganatlösung titriert (d. h. einer solchen, welche 0,004 Sauerstoff pro Kubikzentimeter abgibt); die verbrauchte Zahl Kubikzentimeter nennt man y. Da der Titer der Eisenlösung sich ziemlich schnell ändert, so muß man sie täglich probieren, indem man mit derselben Pipette, welche für die oben beschriebene Operation dient, 25 ccm herausnimmt und die zu ihrer Oxydation nötige Menge Chamäleonlösung bestimmt, welche man z nennt. Die gesuchten Größen findet man durch folgende Gleichungen:

Fig. 364.



A.

1. Gesamtsäure in Gramm pro Kubikmeter

$$SO_3 = \frac{0{,}120\,(100 - x)}{V^1}$$

B.

Dieselbe in Grains pro Kubikfuß

$$SO_3 = \frac{1{,}852\,(100 - x)}{V^1}$$

A. B.

2. Schwefel in Gramm pro Kubikmeter Derselbe in Grains pro Kubikfuß

$$S = \frac{0{,}008\,(600 - 6\,x - z + y)}{V^1} \qquad S = \frac{0{,}123\,46\,(600 - 6\,x - z + y)}{V^1}$$

3. Stickstoff in Gramm pro Kubikmeter Derselbe in Grains pro Kubikfuß

$$N = \frac{0{,}007\,(z - y)}{V^1} \qquad N = \frac{0{,}108\,03\,(z - y)}{V^1}$$

Trautz[1]) bemerkt zu dieser Methode, daß infolge der Einwirkung von Sauerstoff und Schwefeldioxyd auf die stark alkalische Nitrat- und Nitritlösung Sulfate, Sulfite, Salze von Schwefelstickstoffsäuren und Stickoxydul gebildet werden; infolge davon findet man zu wenig Stickstoffoxyde, eine ungenaue Zahl für Gesamtsäure und zu viel Stickstoff (dies infolge Oxydation des Natriumsulfits).

Für die meisten Fälle kann man sich mit einer einfachen Bestimmung der Gesamtacidität begnügen und diese dann mit $^1/_{10}$n-Natron und Phenolphtalein entweder in dem S. 619 beschriebenen Apparate oder in der unten beschriebenen Zehnkugelröhre vornehmen. (In England ist die erlaubte Maximalgrenze 4 Grains pro Kubikfuß = 9,15 g SO_3 pro Kubikmeter des Kamingases; in Deutschland bei Austrittsgasen von Schwefelkies 5 g, bei Blende 8 g, alle Säuren berechnet als SO_3).

Carpenter und Linder[2]) (englische Regierungsinspektoren) finden es am besten, eine Mischung von 1 Vol. $^1/_2$n-Lauge und 10 Vol. Wasserstoffsuperoxyd anzuwenden, die man mittels Phenolphtalein (kochend) oder Methylorange zurücktitriert. Die eigentlichen Säuren des Stickstoffs werden dabei vollständig mit absorbiert, während das Stickoxyd von H_2O_2 nur sehr langsam angegriffen wird. Nach ihrer Annahme werden auf diesem Wege auch gewisse, in den Kammeraustrittsgasen vorhandene sulfatisierte Körper zurückgehalten. Sie nehmen an, daß der zuweilen in den aus den Aspirator austretenden Gasen bemerkliche „salpetrige" Geruch durch folgende Reaktion entsteht: $H_2O_2 + 4\,HNO_2 = 2\,HNO_3 + 2\,NO + 2\,H_2O$).

H. T. Watson[3]) bestätigt Carpenter und Linders Resultate und Schlüsse, insbesondere die Notwendigkeit, Normalalkali und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig anzuwenden. Er schlägt vor, fünf Absorptionsgefäße anzuwenden, wovon die beiden ersten mit Wasserstoffperoxyd und die drei anderen mit alkalischem Wasserstoffperoxyd beschickt sind. Die ersteren zeigen den Säuregehalt der Gase, die letzten drei den durch jene früher vernachlässigte, in den Kammern vorkommende Verbindung entstehenden Verlust an.

Vereinfachtes Verfahren. Wenn man die besondere Bestimmung der Stickstoffsäuren beiseite lassen will, die übrigens von dem englischen Gesetze gar nicht verlangt wird, so kann man die obigen Vorschriften sehr vereinfachen. Man braucht nur den auf S. 613 ff. und 619 gezeigten Apparat zur Untersuchung der Kiesofengase auf Säuren des Schwefels oder einen der unten zu erwähnenden Absorptionsapparate anzuwenden, den man mit 100 ccm Normalnatronlauge füllt, die mit Phenolphtalein gefärbt ist, und welche

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 526 (1904). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1490 (1902). — [3]) Ebend. **22**, 1279 (1903).

später zurücktitriert wird. Das Phenolphtalein wirkt ebenso auf SO_2 wie auf SO_4H_2, aber auch auf CO_2, weshalb die Natronlauge so frei wie möglich von kohlensaurem Salz sein muß. Zur Berechnung kann obige Formel Nr. 1 dienen, wenn man sie mit 3 dividiert, also:

$$SO_3 = \frac{0{,}040\ (100 - x)}{V^1}.$$

Wenn man nun den Gesamtsäuregehalt der Gase ermitteln will, um den gesetzlichen Vorschriften zu genügen, so kann man einfach ein bestimmtes Gasvolumen durch eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd streichen lassen, die das SO_2 zu H_2SO_4 oxydiert, und dann die Gesamtazidität mit Methylorange titrieren und als SO_3 berechnen. Natürlich muß das H_2O_2 neutral oder seine Azidität besonders bestimmt sein.

Fig. 365.

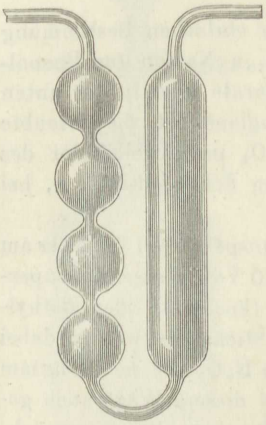


Fig. 366.

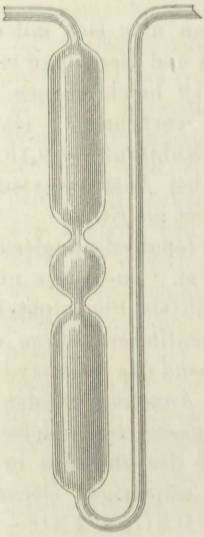
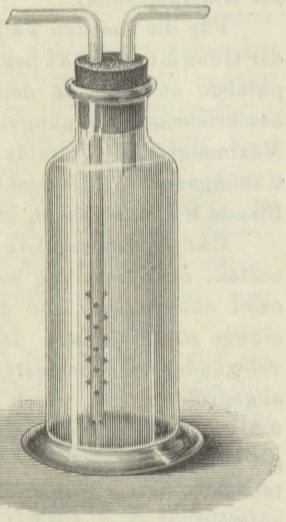


Fig. 367.

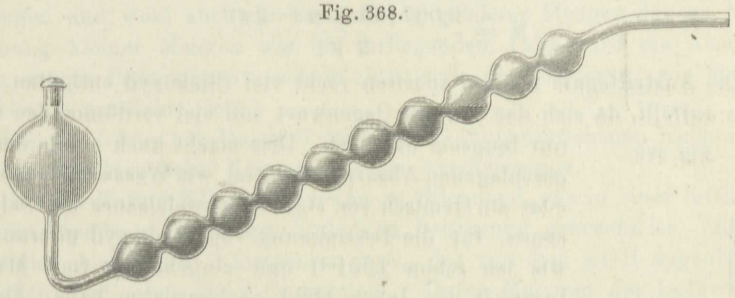


Es ist keineswegs gleichgültig, was für eine Gestalt man den Absorptionsgefäßen gibt. Bei Anwendung von gewöhnlichen Flaschen mit einfachen unter die Flüssigkeit reichenden Glasröhren ist die Absorption oft unvollständig, selbst wenn man mehrere Flaschen der Art hintereinander anwendet, was ziemlich starken Druck verursacht. Wenn man sehr enge Eintrittsröhren anwendet, wie es S. 975 vorgeschrieben ist, so wird die Absorption besser, aber doch nicht vollständig. Die bei organischen Elementaranalysen angewendeten Kalikugeln kann man hier nicht gut brauchen, weil sie sich nicht leicht ohne Verlust entleeren lassen. Dies geht sehr gut bei den Mitscherlichschen Kugelröhren, Fig. 365, an, von denen aber mindestens drei oder vier hintereinander angewendet werden müssen. Die Toddschen Röhren, Fig. 366, unterscheiden sich sehr wenig von den Mitscherlichschen. Die Form Fig. 367, wo das Eintrittsrohr unten geschlossen und mit vielen kleinen Nadelöffnungen versehen ist, dient ebenfalls sehr gut. Weit besser als alle diese Formen sind aber schiefe Kugelröhrensysteme von mindestens 10, besser 15 Kugeln, ähnlich den in Fig. 362 und 363 dargestellten 20-Kugelröhren, am besten in der Form Fig. 368. Diese haben sich noch besser als die von mir

modifizierten Pettenkoferschen Röhren, Fig. 369, oder auch Winklersche Schlangen bewährt und dürfen als die besten Absorptionsapparate hingestellt werden, neben den zum Auswaschen nicht ganz so bequemen, mit Glasperlen gefüllten Röhren. Meist genügt eine einzige dieser Zehn-Kugelröhren.

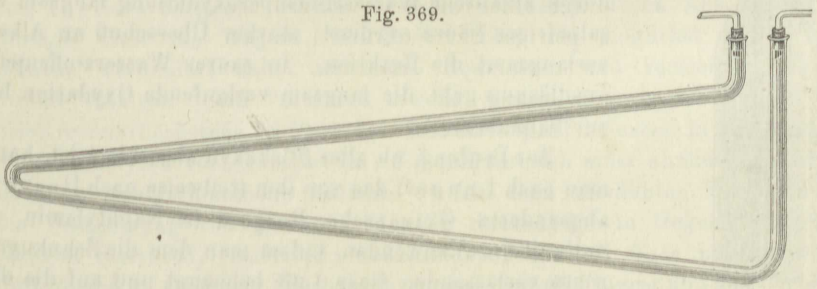
Gewöhnliche Absorptionsflaschen verfehlen ihren Zweck, wenn man es mit Säurenebeln zu tun hat, wie bei den Gasen der Oberfeuerpfannen oder Becherkonzentrationsapparaten (vgl. 9. Kap.). In solchen Fällen kann man die Flaschen mehr als hundertmal schütteln, ohne daß es gelingt, die Nebel zu entfernen. Sehr gut gelingt dies jedoch mittels der von den englischen Alkali-

Fig. 368.



inspektoren angewendeten und in Fig. 370 (a. f. S.) gezeigten Absorptionsflasche. Die Gase treten durch das Zentralrohr *a* mittels der kleinen Löcher *dd* oberhalb ihres zugeschmolzenen Endes in die mit kurzen Abschnitten von Kautschukrohr beschickte Kugel *b*. Ehe sie aus den Löchern *cc* austreten, werden sie durch die Kautschukschnitzel in viele kleine Blasen zerteilt, während die

Fig. 369.



Schnitzel, durch die Gase selbst fortwährend in Bewegung gehalten, immer wieder mit neuer Flüssigkeit bespült werden und das Gas gründlich waschen. Die obere Kugel hat einen Durchmesser von 18 mm, die untere 15 mm, die untere Öffnung 6 mm; dieses Verhältnis ist erheblich zur Hervorbringung der richtigen Wirkung. Das Austrittsrohr *e* ist mit Glaswolle gefüllt. Für die gewöhnlichen, Stickstoffsäuren enthaltenden Kammeraustrittsgase werden sich diese Flaschen wegen des Kautschuks nicht eignen.

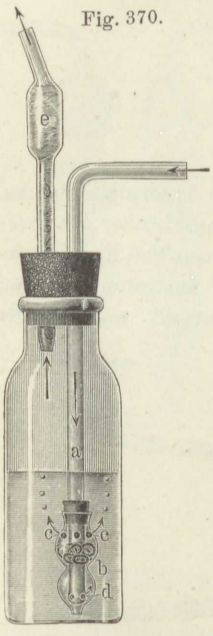
Stickoxyd ist fast immer in den Austrittsgasen enthalten und bleibt auch nach dem Durchgange durch die beschriebenen Absorptionsapparate noch darin, da eine Oxydation zu Stickstoffperoxyd, wenn es stark verdünnt ist, außerordentlich langsam vonstatten geht (40. Bericht der englischen Alkaliinspektoren, S. 27). Man kann es bestimmen, wenn man bei den oben beschriebenen Absorptionsapparaten für Säuren noch eine Kugelröhre von der Form Fig. 368 vor dem Aspirator einschiebt. Diese wird mit 30 ccm Halb-

normal-Permanganat und einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure beschickt. Nach 24stündigem Durchgehen des Gases leert man den Apparat aus, spült nach, setzt 50 ccm der S. 976 erwähnten Eisenvitriollösung zu, welche $2x$ Permanganat entspricht, und titriert die entfärbte Lösung mit Permanganat zurück. (Wenn in dem Absorptionsrohre ein Niederschlag von Mangandioxyd vorhanden ist, spült man das Rohr mit einem Teile der Eisenlösung aus.) Die zuletzt gebrauchte Menge Permanganat nennt man u. Das Stickoxyd hat nun gebraucht: $(30 + u - 2x)$ Kubikzentimeter Permanganat und beträgt demnach, ausgedrückt in Grammen Stickstoff pro Kubikmeter Austrittsgas:

$$N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2x)}{3\,V^1}.$$

Die Austrittsgase können zuzeiten recht viel Stickoxyd enthalten, ohne daß es auffällt, da sich das NO bei Gegenwart von viel verdünnenden Gasen nur langsam oxydiert. Dies macht auch einige der vorgeschlagenen Absorptionsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd oder ein Gemisch von starker Schwefelsäure und Salpetersäure, für die Bestimmung von Stickoxyd unbrauchbar, wie ich schon 1881 [1]) und eingehender (mit Marchlewski) im Jahre 1890 nachgewiesen habe. Deshalb blieb ich damals bei dem von mir vorgeschlagenen angesäuerten Permanganat stehen; aber auch dieses erheischt die bestmöglichen Absorptionsapparate und einen langsamen Gasstrom.

Fig. 370.



Nach Carpenter und Linder [2]) wird Stickoxyd durch alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung langsam zu salpetriger Säure oxydiert; starker Überschuß an Alkali verlangsamt die Reaktion. In saurer Wasserstoffsuperoxydlösung geht die langsam verlaufende Oxydation bis zur Salpetersäure.

Zur Prüfung, ob alles Stickoxyd absorbiert ist, kann man nach Lunge [3]) das von ihm (teilweise nach Ilosvay) abgeänderte Griesssche Reagens (α-Naphtylamin + Sulfanilsäure) anwenden, indem man dem die Zehnkugelröhre verlassenden Gase Luft beimengt und auf die dadurch entstehenden höheren Stickoxyde prüft. Auch bei möglichst vollkommener Absorption wird eine schwache, aber für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigende Rötung mit dem genannten Reagens konstatiert werden.

Nach Divers [4]) eignet sich eine konzentrierte alkalische Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit (40 g Na_2SO_3 + 4 g KOH zu 200 ccm gelöst) sehr gut zur Absorption des Stickoxydes bei Gasanalysen.

v. Knorre und Arndt [5]) mengen das Gas mit Wasserstoff und leiten es sehr langsam durch eine hellrot glühende Drehschmidtsche Platinkapillare (bei zu schnellem Durchleiten oder zu geringer Erhitzung entsteht etwas Ammoniak). Die Reaktion ist:

$$\underset{(2\text{ Vol.})}{2\,NO} + \underset{2\text{ Vol.}}{2\,H_2} = 2\,H_2O + \underset{1\text{ Vol.})}{N_2}.$$

[1]) Chem. Ind. 1881, S. 345. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1492 (1902). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 568 (1890). — [4]) Journ. Chem. Soc. **75**, 82 (1899). — [5]) Ber. **32**, 2136 (1899).

Folglich entspricht jedem Volum NO eine Kontraktion von $1^1/_2$ Vol.

v. Knorre gibt an[1]), daß man Stickoxyd bequemer als durch angesäuerte Permanganatlösung durch ein Gemisch von 5 Vol. gesättigter Kaliumbichromatlösung mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure absorbieren könne, welches bei Zimmertemperatur durchaus haltbar ist, mit indifferenten Gasen geschüttelt keinen Sauerstoff abgibt und das Stickoxyd quantitativ zu Salpetersäure oxydiert. Ein Wiederabgeben des Stickoxyds an indifferente Gase, wie es bei Ferrosulfat eintritt, kann deshalb nicht vorkommen. (Dieses Absorptionsmittel eignet sich demnach sehr gut zur Entfernung von Stickoxyd aus Gasgemengen und wohl auch zur Bestimmung größerer Mengen davon; für Bestimmung kleiner Mengen wie im vorliegenden Falle wird die Absorption durch saures Permanganat und Rücktitrieren des letzteren, wie oben beschrieben, vorzuziehen sein.)

Die von Lovett[2]), Davis[3]) und Pringle[4]) beschriebenen Apparate und Methoden besitzen keine Vorzüge vor den beschriebenen.

Baudisch und Klinger[5]) leiten zu Stickoxyd, das in einer luftleer gemachten Pipette mit feuchtem Ätzkali in Berührung gebracht ist, Luft. Es bildet sich dann aus NO momentan N_2O_3, das von dem KOH augenblicklich gebunden wird, ohne daß NO_2 entsteht. Durch Messung der Luft vor und nach dem Versuche erfährt man die Menge des NO, indem $^4/_5$ der stattgefundenen Kontraktion dem vorher anwesenden NO, $^1/_5$ dem zu dessen Oxydation verwendeten Sauerstoff entspricht ($4\,NO + O_2 = 2\,N_2O_3$). Am Ende des Vorganges muß noch überschüssiger Sauerstoff in der Pipette sein.

4. Stickoxydul ist in den Austrittsgasen aus dem Gay-Lussacturm von Inglis[6]) bestimmt worden. Inglis verflüssigt durch Abkühlung mit flüssiger Luft die Abgase, fraktioniert diese bei möglichst tiefer Temperatur, verhindert dabei sekundäre Reaktionen und vermeidet jede indirekte Analyse. Sein Verfahren erweist wesentlich geringere Mengen von Stickoxydul (höchstens 10 Proz. des Gesamtstickstoffverlustes) in den Abgasen als die Analysen von Hempel (a. f. S.), welcher sich einer ähnlichen, aber indirekten Analysenmethode bedient. — Die eben erwähnten Methoden für die Bestimmung von geringen Mengen Stickoxydul in Gegenwart großer Mengen Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, nitroser Gase und Schwefeldioxyd sind zu schwierig durchzuführen und bedürfen teurer und komplizierter Apparatur, so daß man sich ihrer in der technischen Analyse für die Ermittelung des Stickstoffverlustes durch Bildung von Stickoxydul in den arbeitenden Bleikammern nicht bedient.

Die im nachfolgenden erwähnten Methoden für Analyse von Stickoxydul sind nur brauchbar bei der Untersuchung von an Stickoxydul reichen Gasmengen.

a) Absorptionsmethode von Bunsen-Lunge[7]): Ausschütteln des mit konzentrierter Lauge und Permanganat behandelten Gases mit absolutem Alkohol, Austreiben des gelösten Gases durch Erwärmen und Zersetzen mittels glühenden Palladiumdrahtes in Stickstoff und Sauerstoff.

---

[1]) Chem. Ind. **25**, 534 (1902). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 210. — [3]) Chem. News **41**, 188. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 58. — [5]) Ber. 1912, S. 3231. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 690, 778 (1904); **25**, 149 (1906); **26**, 668 (1907). — [7]) Ber. **14**, 2188 (1881).

b) Methode von Cl. Winkler[1]): Mischen des von Sauerstoff, Stickoxyden und Stickstoffsäuren befreiten Gases mit überschüssigem Wasserstoff, langsames Durchleiten durch ein mäßig stark erhitztes Rohr oder eine Drehschmidtsche Kapillare[2]) und Messen der Kontraktion nach der Gleichung:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$$

Die Kontraktion ist gleich dem Volumen des Stickoxyduls.

Für Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickoxydul. c) Methode von Hempel[3]): Abkühlung der Gase durch flüssige Luft, wodurch das Stickoxydul verflüssigt wird, Zusatz von elektrolytisch dargestelltem Knallgas und Explosion des Gemisches in einer Explosionspipette. Die entstehende Volumenvergrößerung beträgt die Hälfte des Stickoxydulvolumens.

d) Methode von Pollak[4]), Verbrennen mit reinem Kohlenoxyd: entweder durch Explosion oder mittels der Drehschmidtschen Kapillare und Messen des gebildeten Kohlendioxyds, dessen Volumen nach der Gleichung $N_2O + CO = CO_2 + N_2$ gleich dem des angewandten Stickoxyduls ist.

Bestimmung von Stickoxydul neben Stickoxyd. a) Methode von Knorre und Arndt (l. c.) mit überschüssigem Wasserstoff.

Beträgt das Volumen des Stickoxyduls $= x$, das des Stickoxyds $= y$, beide Bestandteile zusammen $= V$, und ist die gemessene Kontraktion $= C$, so berechnet sich

$$x = 3\,V - 2\,C$$
$$y = 2\,(C - V).$$

b) Methode von Pollak (l. c.) durch Verbrennen mit überschüssigem Kohlenoxyd. Ist das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds $= V_{CO_2}$ [die Bedeutung der anderen Zeichen ist wie bei a)], dann ergibt sich:

$$x = V_{CO_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,C.$$

c) Moser[5]) absorbiert das NO durch Schütteln mit Kaliumpermanganat und beobachtet die Gehaltsverminderung des letzteren. Oder er setzt zu den Gasen Wasserstoffsuperoxydlösung zu und bestimmt die dadurch gebildete Salpetersäure durch Titrieren.

Bestimmung von Stickoxydul neben Stickoxyd und Stickstoff. a) Methode von Knorre und Arndt (l. c.) mit überschüssigem Wasserstoff. Beträgt das Volumen des Stickoxyduls $= x$, das des Stickoxyds y, das des Stickstoffs $= z$, alle drei Bestandteile $= V$, ist die gemessene Kontraktion $= C$ und das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs $= V_{H_2}$, so berechnen sich:

$$x = 3\,V_{H_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,(C - V_{H_2})$$
$$z = V - V_{H_2}.$$

b) Methode von Pollak (l. c.). Ist das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds $= V_{CO_2}$ [die Bedeutung der anderen Zeichen ist wie bei a)], dann ergibt sich:

$$x = V_{CO_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,C$$
$$z = V - V_{CO_2}.$$

---

[1]) Lehrb. d. Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 190. — [2]) Knorre u. Arndt, Ber. **32**, 2136 (1899). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 600 (1906). — [4]) Treadwell, Quantit. Analyse, 4. Aufl., S. 597. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1911, S. 401.

5. Sauerstoff. Das in der Aspiration zurückbleibende Gas, welches eine von Säuren befreite Durchschnittsprobe der Tagesarbeit vorstellt, wird sehr zweckmäßig zur Bestimmung des Sauerstoffs im Austrittsgase benutzt. Die Methoden dafür sind schon auf S. 620 ff. beschrieben worden, und wir erwähnen hier nur, wie man diese Sauerstoffbestimmung benutzen kann, um die Menge des verbrannten Schwefels in Grammen pro Liter der Austrittsgase zu berechnen, woraus sich durch Vergleich mit den in diesen enthaltenen Säuren des Schwefels der Verlust an letzteren ergibt. Man kann dabei folgende Formel anwenden:

$$(20{,}95 - a) \times 0{,}009637 \times \frac{1}{1{,}00367\,t} \times \frac{h}{760} = x,$$

deren Herleitung Lunge in Dingl. polyt. Journ. **226**, 634 gegeben hat. Es bedeutet darin a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Prozenten, t die Temperatur derselben, h den Luftdruck in Millimetern, x die Menge des gesamten verbrannten Schwefels in Grammen pro Liter der Austrittsgase; wenn man die wirklich gefundene Menge damit vergleicht, so ergibt sich die Prozentzahl des Verlustes von selbst. Man wird dabei beachten müssen, daß nur der Kammergang selbst auf die beschriebene Weise kontrolliert wird und eine bedeutende Menge Schwefel in den Abbränden verloren gehen kann.

Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprozesses in der Bleikammer.

Nachdem an früheren Stellen das Verhalten des Schwefeldioxyds gegenüber den verschiedenen Stickstoffverbindungen bei Gegenwart von Wasser, Schwefelsäure usw. auseinandergesetzt, sowie die Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ausführlich besprochen worden ist, soll jetzt die Erläuterung der Theorien, die man über den Bleikammerprozeß aufgestellt hat, folgen.

Wir müssen von vornherein festhalten, daß bei der Verbrennung des Schwefels, sei es Rohschwefel oder derjenige von Kies, Blende usw., wesentlich nur Schwefeldioxyd, SO_2, gebildet wird; die, namentlich beim Kies, stets zugleich auftretende Bildung von Schwefelsäureanhydrid oder Hydrat kommt als Nebenreaktion hier nicht in Betracht und entzieht uns nicht der Notwendigkeit, die Oxydation des Schwefeldioxyds in der Bleikammer zu erklären. Daß diese durch den Luftsauerstoff direkt viel zu langsam und daher nicht in irgend erheblichem Maße geschieht, steht von vornherein fest. Ebenso fest steht es aber auch, daß der Sauerstoff des in den Prozeß eingeführten Salpeters lange nicht zureicht, um die Oxydation zu erklären, denn das Schwefeldioxyd aus 100 Tln. Schwefel braucht noch 50 Tle. Sauerstoff, um sich zu Schwefelsäure zu oxydieren, was 88,5 Tln. Salpeter entsprechen würde, selbst wenn dieser bis zu Stickstoff reduziert würde. Bekanntlich braucht man aber unter günstigen Umständen nur $^1/_{30}$ bis $^1/_{25}$ obiger Quantität Salpeter, und dies muß nun erklärt werden.

Die erste Theorie über diesen Gegenstand ist schon 1806 von Clément und Desormes aufgestellt worden[1]) und man muß sagen, daß sie die meisten

[1]) Annales de chimie **59**, 329.

wichtigen Tatsachen schon durch Betrachtungen verknüpften, welche auch mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse nicht veraltet sind, sondern nur der Erweiterung bedurft haben. Sie hatten das Verhalten von Schwefeldioxyd zu einem Gemische von Stickoxyd und atmosphärischer Luft studiert, und sie bewiesen, daß selbst bei dem damals üblichen unvollkommenen Verfahren (ein Gemenge von Schwefel, Salpeter und feuchtem Ton wurde in einem Verbrennungsofen erhitzt und das gasförmige Produkt in die Bleikammer geleitet) an das Schwefeldioxyd bedeutend mehr Sauerstoff übertragen wurde, als der Salpeter enthält. Sie erklärten diese Tatsache schon im wesentlichen, wie dies heute geschieht, nämlich dadurch, daß aus dem durch atmosphärischen Sauerstoff oxydierten Salpetergase und aus Schwefeldioxyd Schwefelsäure entsteht, unter Rückbildung von Salpetergas. Die Salpetersäure ist nur das Werkzeug zur vollkommenen Oxydation des Schwefels, welches bei der Verrichtung seiner Funktion nicht selbst zugrunde geht, denn seine „Basis", das „Salpetergas", nimmt Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, um ihn der schwefligen Säure in einem ihr zusagenden Zustande darzubieten, bleibt aber am Ende des Schwefelsäurebildungsprozesses wieder im ursprünglichen Zustande zurück. Die Gegenwart des Wassers sei erforderlich, einmal um die Reaktionstemperatur hinreichend niedrig zu halten, und zweitens, um die entstehende Schwefelsäure zu verdichten. Sie beobachteten bei dem Prozesse auch die Bildung weißer sternförmiger Kristalle, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, unter starker Erhitzung Salpetergas ausgaben, und sie vermuteten schon, daß diese eine wesentliche Rolle in dem Säurebildungsprozesse spielen möchten.

H. Davy zeigte 1812, daß zur Bildung von Schwefelsäure die Gegenwart von Wasser unbedingt nötig ist[1]); trocken reagieren die Gase nicht aufeinander; aber eine geringe Menge von Wasser, zu dem Gemische von Schwefeldioxyd und Stickstofftrioxyd gebracht, veranlaßt die Bildung der von Clément und Desormes beobachteten Kristalle. Davy betrachtete demnach diesen Körper als ein für die Schwefelsäurebildung nötiges Zwischenglied; nach unseren heutigen Formeln würden wir dies so ausdrücken:

$$\text{I. } 2\,SO_2 + 3\,NO_2 + H_2O = 2\,SO_2(OH)(ONO) + NO;$$
$$\text{II. } 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2\,SO_2(OH)_2 + NO_2 + NO;$$
$$\text{III. } 2\,NO + 2\,O = 2\,NO_2.$$

Man fängt also mit $3\,NO_2$ an und erhält in der Gleichung II davon ein NO_2, in der Gleichung III die beiden anderen NO_2 wieder zurück, um den Prozeß von neuem zu beginnen.

Diese Ansicht ist von vielen Chemikern, u. a. La Prevostaye[2]) angenommen werden; auch Gmelin[3]) tut dies.

Eine anscheinend einfachere Erklärung des Bleikammerprozesses wurde von Berzelius gegeben[4]). Er hielt die Bildung von Kammerkristallen nicht für einen notwendigen Zwischenprozeß, sondern nur für einen Ausnahmefall, welcher an einigen Orten der Kammer, wo es an Dampf mangele, eintreten könne. Der eigentliche Prozeß besteht nach ihm in der Übertragung von Sauerstoff von der „salpetrigen Säure" auf Schwefeldioxyd (und Wasser), wobei Schwefelsäure und Stickoxyd gebildet werden; aus dem letzteren wird

---

[1]) Berzelius' Lehrbuch **1**, 471. — [2]) Ann. de chim. et de phys. **73**, 326. — [3]) In seinem Handbuch, 5. Aufl., **1**, 875. — [4]) Lehrb. d. Chemie, übers. von Wöhler, 4. Aufl., 1835, **2**, 12.

durch Sauerstoff wieder „salpetrige Säure“ regeneriert. Wir würden daher nach unserer jetzigen Ausdrucksweise den Prozeß durch folgende Gleichungen darstellen müssen:

1. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$;
2. $2NO + O = N_2O_3$.

Ich habe aber gezeigt[1]), daß Berzelius, wie es zu seiner Zeit kaum anders sein konnte, keine scharfe Unterscheidung zwischen N_2O_3 und N_2O_4 machte, und augenscheinlich unter „salpetriger Säure“ oft N_2O_4 versteht. Es ist auch eine wichtige Tatsache, daß er in seinem Jahresbericht für 1844 (S. 62), zu einer Zeit, wo der Unterschied zwischen N_2O_3 und N_2O_4 klarer geworden war, ausdrücklich angibt, daß N_2O_4 gebildet wird, wenn NO mit genügender Menge von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zusammentrifft, während bei Überschuß von NO, d. h. bei Mangel an Sauerstoff, N_2O_3 gebildet werde, gemischt mit N_2O_4. In der Tat haben die meisten späteren Autoren nicht Salpetrigsäureanhydrid, sondern Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) bei der Erklärung des Kammerprozesses benutzt, indem sie von der unbezweifelten Tatsache ausgingen, daß bei den gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen Stickoxyd mit Überschuß von Sauerstoff fast ausschließlich, wenn nicht wirklich ganz allein Stickstoffperoxyd bildet, und indem sie stillschweigend annahmen, ohne daß jedoch ein Beweis dafür auch nur je versucht worden wäre, daß Stickstoffperoxyd das in den Kammern vorwiegende Oxyd des Stickstoffs sei. Dabei übersahen sie auch, daß das oben erwähnte Laboratoriumsergebnis in der Bleikammer durch die Gegenwart anderer Substanzen seine Gültigkeit verliert. So kam es, daß folgende Gleichungen sehr allgemein als Erklärung des Kammerprozesses angesehen wurden:

3. $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$;
4. $NO + O = NO_2$[2]).

Die große Einfachheit dieser Erklärung schien sie empfehlenswert zu machen; aber man übersah dabei, daß in der Natur die einfachsten Erklärungen sehr häufig nicht die Wahrheit ausdrücken.

Selbst lange nach Berzelius machte man keine scharfe Unterscheidung zwischen den obigen Gleichungen 1. + 2. und 3. + 4.; vermutlich nahmen die meisten Chemiker stillschweigend an, und manche sprachen es bestimmt aus, daß die Bleikammern ein Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 enthalten, welche beide als Sauerstoffüberträger auf SO_2 dienen; dies wurde gewöhnlich als die „Theorie von Berzelius“ bezeichnet, welche wirklich von vielen Chemikern angenommen wurde.

Längere Zeit machte ihr eine andere Erklärung, die von Peligot 1844 gegebene[3]), den Rang streitig und wurde speziell in Frankreich bis auf die neuere Zeit als die richtige angenommen; auch Kolb[4]) stimmte ihr bei; ebenso Pelouze und Frémy[5]).

Peligot leugnete zwar ebenso, wie Berzelius, daß die Kammerkristalle einen wesentlichen Anteil an der Schwefelsäurebildung hätten oder überhaupt

---

[1]) Berl. Ber. 1888, S. 3225. — [2]) Hier, wie auch sonst, brauchen wir die Formel NO_2 oder N_2O_4, je nach Bequemlichkeit, da beide Formeln berechtigt sind; vgl. S. 368. — [3]) Ann. de chim. et de phys. [3] **12**, 263. — [4]) Études sur la fabrication de l'acide sulfurique, Lille 1885, S. 22. — [5]) Traité de chim., 2. Aufl., **1**, 398 ff.

bei regelmäßigem Verlaufe des Prozesses auftreten, sei es in fester Form oder in Lösung. Aber nach ihm findet die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer ausschließlich durch die Salpetersäure, nicht durch die niedrigeren Stickstoffoxyde statt. Das hinzugefügte Wasser habe wesentlich den Zweck, die aus Stickoxyd und Sauerstoff der Luft gebildete Untersalpetersäure, oder auch etwa entstandene salpetrige Säure, in Stickoxyd und Salpetersäurehydrat zu zersetzen, und auf diesem Wege das allein hier wirksame oxydierende Agens, die Salpetersäure, zu regenerieren. In wässeriger Lösung existiere die salpetrige Säure überhaupt nicht; aus dem Gemenge von Stickoxyd und atmosphärischer Luft bilde sich ebenfalls nicht salpetrige Säure, N_2O_3, sondern nur Untersalpetersäure (NO_2 oder N_2O_4). Das eben Gesagte wird durch folgende (in die neuere Schreibweise übersetzte) Formeln klarer gemacht werden:

$$\text{I. } SO_2 + 2NO_2.OH = SO_2(OH)_2 + N_2O_4;$$
$$\text{II. } 2N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2NO_2.OH;$$
$$\text{III. } 3N_2O_3 + H_2O = 4NO + 2NO_2.OH;$$
$$\text{IV. } 2NO + 2O = N_2O_4.$$

Die Versuche, auf welche Peligot seine Formeln stützte, bewiesen allerdings, daß konzentrierte Salpetersäure das Schwefeldioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, unter Bildung von Untersalpetersäure; auf verdünnte Salpetersäure wirkt das Schwefeldioxyd schwieriger, erst in der Wärme, unter Bildung von Stickoxyd. Aus Peligots Versuchen geht aber, wie Weber hervorhebt, nicht hervor, daß eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner eigenen Erklärung des Prozesses in den Bleikammern vorhanden sein müßte, nämlich $2HNO_3 + 98H_2O$, bei der Temperatur dieser Räume durch die schweflige Säure auch tatsächlich zersetzt wird. Im Gegenteil, nach Webers Wahrnehmung wird so stark verdünnte Salpetersäure durch Schwefeldioxyd in der Kälte gar nicht verändert; erst bei 80° ist eine Einwirkung auf dieselbe wahrnehmbar, also bei einer Temperatur, welche in den Bleikammern bei normalem Betriebe nicht erreicht wird.

Die Untersuchungen von R. Weber 1866 und 1867[1]) erwiesen die völlige Unhaltbarkeit der von Peligot aufgestellten Theorien in allen Punkten und haben über den Prozeß in der Bleikammer viel mehr Licht verbreitet. Seine Ausführungen sind in abgekürzter Form folgende[2]). In der Schwefelsäurekammer verwendet man auf 100 Tle. Schwefel 220 Tle. Wasser und 6 bis höchstens 8 Tle. Natronsalpeter. Nach den Peligotschen Gleichungen ergibt sich dann, daß die Flüssigkeit am Boden der Kammer nur 2 bis 2,3 Proz. N_2O_5 enthalten könnte, sogar ohne Berücksichtigung davon, daß nach Peligot ein Drittel des Stickstoffs als NO in die Kammerluft geht: $3N_2O_4 = 2N_2O_5 + 2NO$ (eigentlich könnte also nur 1,6 bis 1,8 Proz. N_2O_5 in der Kammersäure sein). Der direkte Versuch erwies aber, daß beim Einleiten von SO_2 in Salpetersäure von noch höherem Gehalt, nämlich 3 Proz. N_2O_5, bei gewöhnlicher Temperatur nach einer halben Stunde gar keine, und bei 40° (ähnlich der Kammertemperatur) nur eine höchst geringe Schwefelsäurebildung eintritt, während doch schon in dem bekannten Vorlesungsversuche im Glaskolben eine solche aus SO_2, NO, atmosphärischer Luft und Wasser leicht und sofort

[1]) Pogg. Ann. **127**, 543 u. **130**, 329. — [2]) Ein Teil der Arbeiten von Weber und von Winkler (s. unten) ist schon im 3. Kapitel (S. 361) angeführt worden.

stattfindet, und auch die Bleikammern dieser Säure so rasch erzeugen, daß gar nicht daran zu denken ist, dies auf den höchst trägen Prozeß, wie er mit Salpetersäure stattfindet, zurückzuführen. Ferner bewies Weber, daß Peligots Ansicht unrichtig sei, wonach die Untersalpetersäure mit Wasser sich nur zu Stickoxyd und Salpetersäure zersetze, und salpetrige Säure bei einem Überschusse von Wasser nicht bestehen könne; Wasser, welches Untersalpetersäuredämpfe verschluckt hat, scheidet aus Jodkalium das Jod aus, selbst wenn es bis zum anfangenden Sieden erhitzt ist, muß also salpetrige Säure enthalten, denn reine Salpetersäure oder Stickoxyd verändern das Jodkalium nicht. Ferner, während verdünnte Salpetersäure auf schwefligsaures Gas bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht wirkt, geschieht dies sofort sehr stark mit Wasser, welches Untersalpetersäuredampf verschluckt hat, oder wenn man der vorher unwirksamen, verdünnten Salpetersäure solches Wasser zusetzt, oder einfacher, wenn man statt reiner Salpetersäure eine mit Wasser verdünnte rauchende Salpetersäure angewendet hat. Demnach bewirkt die bei der Berührung von Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte salpetrige Säure die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich leichter als die Salpetersäure; die salpetrige Säure ist daher unzweifelhaft das zuerst wirksame Agens, wenn bei der Schwefelsäurebildung feuchte Luft mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure zusammentrifft. Die bei der Zersetzung der Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte Salpetersäure dagegen bleibt, wenn viel Wasser zugegen ist, durch schweflige Säure unzersetzt. Unter gewissen Umständen kann jedoch, wie unten erhellen wird, auch die Salpetersäure zersetzt werden.

In der Bleikammer kommt nun noch das Verhalten der N_2O_4 und N_2O_3 zu Schwefelsäuren von verschiedener Verdünnung in Betracht, weil jene Gase mit solcher Säure sowohl in Tropfenform in der Kammerluft, als auch angesammelt am Boden zusammentreffen. Je nach ihrem Verdünnungsgrade enthalten diese Schwefelsäuren Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle), freie N_2O_4 oder N_2O_3 und selbst HNO_3, wie früher ausführlich erörtert worden ist (S. 363 ff.); aber alle diese Flüssigkeiten, wenn ihre Dichte nicht erheblich höher als die der gewöhnlichen Kammersäure ist, werden durch schweflige Säure rasch zersetzt, indem Schwefelsäure gebildet wird. Eine Zersetzung der absorbierten Dämpfe durch Wasser, behufs Bildung von Salpetersäure, ist also nicht nötig und nicht wahrscheinlich; das Wasser dient jedoch zur Hydratbildung und kann darum nur bei seiner Gegenwart die N_2O_3 die SO_2 leicht oxydieren. Für die Praxis ist dabei von Wichtigkeit, daß die verdünnteren, salpetrige Säure haltigen Gemische sich leichter mit Schwefeldioxyd zersetzen, als die konzentrierteren. Wenn die salpetrige Säure in Schwefelsäurehydrat (oder englischer Schwefelsäure) gelöst ist, so wirkt das Schwefeldioxyd darauf nicht oder doch sehr unvollständig ein.

Wenn nun (nach Weber) Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen gemischt wird, so zeigt es sich, daß in einem Gemische aus reiner Salpetersäure von 1,25 Vol.-Gew. mit Schwefelsäure von 1,35 Vol.-Gew. zwar nicht in der Kälte, aber beim Erwärmen bei Einwirkung von Schwefeldioxyd die Salpetersäure rasch unter Entbindung von Stickoxyd zersetzt wird; bei stärkeren Säuren (von 1,38 Vol.-Gew. an) findet die Zersetzung schon in der Kälte statt, und in allen Fällen enthält dann die Flüssigkeit salpetrige Säure. Es wird augenscheinlich durch das Schwefel-

dioxyd in jenen Gemischen zunächst salpetrige Säure erzeugt (erwiesen durch die Färbung und die Einwirkung auf Jodkalium), und im zweiten Stadium gibt die salpetrige Säure Sauerstoff direkt an das Schwefeldioxyd ab, ohne sich vorher wieder, nach Peligot, in Salpetersäure und Stickoxyd rückbilden zu müssen, was ganz widersinnig wäre. Selbst verdünnte Salpetersäure kann allerdings auch für den Kammerprozeß nützlich werden, wenn sie mit mäßig starker Schwefelsäure zusammentrifft, welche ihr das Wasser entzieht, und sie wird dann, im konzentrierten Zustande, von Schwefeldioxyd leicht angegriffen; dies findet eben in der Kammer statt.

Daß Peligots Ansicht falsch sei, wonach aus Stickoxyd und atmosphärischem Sauerstoff in der Bleikammer keine salpetrige Säure, sondern nur Untersalpetersäure entstehe, hat nach Weber schon Berzelius[1]) behauptet, indem nach eudiometrischen Versuchen mit Stickoxyd und Sauerstoff, je nach dem Überschusse des einen oder des anderen Gases, mehr oder weniger Kondensation eintritt und sicher immer salpetrige Säure gebildet werde, selbst bei Sauerstoffüberschuß.

Nach obiger Beweisführung kann auch das Wasser nicht die Rolle spielen, welche ihm Peligots Theorie als hauptsächlich zugeteilt, daß es nämlich als Zersetzungsmittel für Untersalpetersäure und salpetrige Säure diene und Salpetersäure schaffe. Das Wasser wirkt jedenfalls vor allem, weil es die Bildung von eigentlicher Schwefelsäure (SO_4H_2, Schwefelsäurehydrat) ermöglicht; bei den neueren Anschauungen über das Wesen der Säuren ist dies ganz selbstverständlich, und ist es deshalb unnötig, die vielen Versuche und Beweisgründe Webers dafür beizubringen, daß erst das Wasser die schweflige Säure zur Oxydation disponiert. Man muß übrigens gleich hinzufügen, daß es nicht genügt, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist, um das eigentliche Schwefelsäurehydrat zu bilden (SO_4H_2), schon darum, weil dieses die Salpetergase als Nitrosylschwefelsäure auflösen und dem Kammerprozesse entziehen würde; man muß wenigstens so viel Wasser anwenden, daß eine Säure von nicht mehr als 1,53 bis höchstens 1,615 Vol.-Gew. entsteht, wobei die Nitrosylschwefelsäure zersetzt wird; nur dann geht der Kammerprozeß regelmäßig von statten.

Nach Webers Ansicht findet demnach folgender Vorgang in der Bleikammer statt. Das Schwefeldioxyd wird darin oxydiert hauptsächlich durch den Sauerstoff der salpetrigen Säure, die sich dabei in Stickoxyd verwandelt; sie tut dies aber erst, wenn sie in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst ist, und eine solche wässerige Lösung entsteht entweder direkt aus freier salpetriger Säure (N_2O_3) oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure. Im letzteren Falle entsteht daneben noch Salpetersäure; diese wird aber nur durch Vermittelung der schon gebildeten Schwefelsäure zerlegt. Die Rolle des Wassers ist soeben erläutert worden.

Mit Webers Ansichten kommen diejenigen von Cl. Winkler[2]) 1867, also fast gleichzeitig veröffentlichten in den wesentlichsten Punkten, aber nicht in allen Einzelheiten überein. Auch nach Winkler oxydiert die salpetrige Säure Schwefeldioxyd, aber nach ihm spielt die Untersalpetersäure eine größere Rolle, als Weber ihr zuteilt. Diese letztere soll nämlich vorwiegend durch Einwirkung der Luft auf das Stickoxyd entstehen und dann

---

[1]) Jahresber. **25**, 65. — [2]) Untersuchungen über die chemischen Vorgänge usw., S. 20.

mit Schwefeldioxyd unter Einfluß des Wasserdampfes zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten, welche sich in Form der bekannten weißen Nebel zu Boden senkt, hier mit der dünnen heißen Kammersäure in Berührung kommt und sich in derselben auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche eine neue Menge schwefliger Säure oxydiert, sich dabei in Stickoxyd verwandelnd, das den Kreislauf aufs neue beginnt.

Der Umstand, daß Weber mehr die salpetrige Säure, Winkler mehr die Untersalpetersäure (Stickstoffperoxyd) als die beim Kammerprozesse tätigen Verbindungen ansieht, bildet keine sehr wesentliche Verschiedenheit in ihren Theorien, da keiner von beiden behauptet, daß eines jener Oxyde unter Ausschluß des anderen gebildet werde. Eine erheblichere Verschiedenheit ist die, daß Weber gleich Berzelius die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure nicht als wesentlich für den Prozeß ansieht, während Winkler dies tut und damit auf die Theorie von Davy zurückkommt, die er nur im Lichte der neueren Kenntnisse und besonders in dem seiner eigenen Forschungen erweitert.

Man hat früher den bisher angeführten Theorien vorgeworfen, daß es schwierig sei, eine gleichzeitige Oxydation von Stickoxyd und Reduktion höherer Oxyde zu NO anzunehmen. Aber dieser Einwurf hat keine Berechtigung und würde ebensosehr bei jeder anderen Erklärung für den Kammerprozeß oder irgend einen anderen Prozeß, bei dem ein Zwischenkörper oder Überträger in Frage kommt, gemacht werden müssen. Er erledigt sich von selbst durch das Gesetz der Massenwirkung und erst recht, wenn man die Stickstoffoxyde als Katalysatoren ansieht (vgl. unten).

Wir kommen nun zu den Arbeiten von Lunge. Als im Jahre 1878 die erste Ausgabe dieses Buches geschrieben wurde, war die Sache noch nicht wesentlich über die Arbeiten von Weber und Winkler hinaus fortgeschritten, welche beide auf Laboratoriumsversuchen, nicht auf Untersuchungen an wirklich arbeitenden Kammersystemen fußten. Man kannte nicht einmal die Zusammensetzung der Gase für normalen oder unregelmäßigen Kammerbetrieb. Die Farbe der Gase schloß die Annahme aus, daß Stickoxyd das vorherrschende Oxyd des Stickstoffs sei, außer etwa im vorderen Teile des Systems; auch wußte man, daß Salpetersäure nicht regelmäßig, sondern nur unter abnormen Umständen auftritt. Aber man konnte noch immer nicht sagen, ob N_2O_3 oder N_2O_4 der vorherrschende Bestandteil der „Salpetergase“ in der Bleikammer sei, und man wußte nicht, welches von diesen der wirkliche Sauerstoffüberträger sei. Ich für meinen Teil glaubte allerdings damals Grund zu der Ansicht zu haben, daß in einer normal arbeitenden Kammer, also wo weder zu wenig noch zu viel Sauerstoff vorhanden ist, die salpetrige Säure bei weitem vor der Untersalpetersäure vorwiege. Ich schloß dies daraus, daß nach Winklers und meinen eigenen Versuchen bei Gegenwart von nicht zu verdünnter Schwefelsäure (die doch als feiner Regen überall in der Kammer vorhanden ist) sich das Stickoxyd selbst bei einem Überschusse von Sauerstoff nur bis zu N_2O_3 oxydiert; ferner daraus, daß die von mir analysierten Fabriknitrosen sämtlich höchstens Spuren von höheren Stickstoffverbindungen als N_2O_3 (d. h. eigentliche Nitrosylschwefelsäure) zeigten, während doch z. B. bei der Absorption von aus Bleinitrat entwickelter wirklicher Untersalpetersäure durch Schwefelsäure ganz normal ein Gemenge von gleichen Teilen N_2O_3 und HNO_3 gefunden wurde. Die abweichenden analytischen Resultate mehrerer Chemiker

bezüglich ihrer Fabriknitrosen (Kolb, Winkler, Hurter) ließen sich zum Teil auf die damals noch unsicheren analytischen Methoden, zum Teil auf unregelmäßige Arbeit, wobei in der letzten Kammer fast gar keine Schwefelsäure gebildet wird, zurückführen; es fehlt dann die oben erwähnte Bedingung und kann jetzt zunächst N_2O_4 und dann durch Berührung mit Wasser auch NO_3H entstehen. Sollte freilich der freie Sauerstoff aufgebraucht sein, so wird sofort, bei Überschuß von Schwefeldioxyd, dieses letztere das N_2O_3 und N_2O_4 zunächst zu NO reduzieren, und die Kammer wird farblos werden. Dasselbe wird eintreten, wenn zu viel Luft eindringt, weil dann die Gase zu sehr verdünnt werden. Wenn es an Schwefeldioxyd fehlt (ein Fall, der bei normalem Betriebe nicht eintreten soll), so wird viel Salpetergas durch den überschüssigen Sauerstoff in N_2O_4 umgewandelt werden und dieses mit dem Wasser zu N_2O_3 und $NO_2.OH$ zerfallen.

Eine sichere Grundlage für eine richtige Theorie des Bleikammerprozesses konnte nur durch Erforschung des Fabrikationsprozesses in allen seinen Stadien, sowohl bei normalem als bei unregelmäßigem Betriebe, vermittelst ausgedehnter Reihen von Gasanalysen und anderweitigen Beobachtungen gewonnen werden. Die erste und bisher in verschiedenen Beziehungen einzige vollständige Untersuchung der Art ist die von mir in Gemeinschaft mit Naef in der Fabrik der Gebrüder Schnorf zu Ütikon am Zürichsee gemachte, welche schon S. 961 erwähnt worden ist[1]). Die Ergebnisse dieser Untersuchung, soweit es sich um Tatsachen handelt, sind durch keine anderen, später ausgeführten Arbeiten in Frage gestellt worden; aber die zu jener Zeit von mir selbst und von anderen Chemikern gegebenen Erklärungen derselben haben bedeutende Abänderungen erfahren müssen, besonders infolge weiterer von mir im Jahre 1885 ausgeführten Experimentaluntersuchungen[2]). Ich zeigte damals, daß im trockenen Zustande und außerhalb der Wirkungssphäre von Schwefelsäure das Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich Stickstoffperoxyd, N_2O_4, bildet. Wenn überschüssiges Stickoxyd mit einer unzureichenden Menge von Sauerstoff zusammentrifft, so wird (nach der damaligen Auffassung) eine erhebliche Menge von N_2O_3 neben N_2O_4 gebildet. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff vollständig in Salpetersäure über. Verdünnte Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,405 wirkte im ganzen wie Wasser, aber ein wenig salpetrige Säure entstand doch, nämlich so viel, als eine beständige Lösung in solch verdünnter Säure bilden kann (Nitrosylschwefelsäure kann bei dieser Verdünnung nicht bestehen). Vielleicht die wichtigste von mir

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 5—19. — Seitdem sind noch zwei ähnliche, aber nicht ganz so vollständige Untersuchungen an Kammersystemen gemacht worden, nämlich eine solche zu Freiberg von Hübner, worüber Schertel berichtet hat (Fischers Jahresber. 1890, S. 452), und eine andere zu Hamburg von Retter (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4). Diese sehr interessanten Untersuchungen, auf welche an verschiedenen Stellen dieses Buches schon hingewiesen worden ist, sind ganz nach Analogie des von mir mit Naef eingeschlagenen Ganges angestellt worden und haben den unserigen durchaus ähnliche Ergebnisse gehabt, so daß es wohl angeht, den sich dafür interessierenden Leser auf ihr Studium an den angegebenen Orten zu verweisen; einen kurzen Auszug aus denselben zu machen, geht nicht gut an, und ausführlichere Mitteilungen daraus würden einen unverhältnismäßigen Raum beanspruchen. — [2]) Berl. Ber. 18, 1384; vgl. auch die im 3. Kapitel, S. 369 ff. angeführten früheren und späteren Arbeiten.

damals gemachte Beobachtung, zusammengehalten mit den früheren, war folgende: Wenn in konzentrierte Schwefelsäure bei Gegenwart von sehr viel überschüssigem Sauerstoff langsam (Blase für Blase) Stickoxyd eingeleitet wird, so werden nur die in unmittelbarer Berührung mit der Schwefelsäure stehenden Teile des Stickoxyds, und zwar nur soweit sich Nitrosylschwefelsäure bilden kann, nicht über N_2O_3 hinaus oxydiert (wie Winkler und ich früher gefunden hatten); aber alle Gasmoleküle, welche außerhalb, wenn auch unmittelbar über der Säure erst mit Sauerstoff zusammentreffen, verhalten sich wie trockenes Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff, d. h. sie bilden N_2O_4. Diese letzte Beobachtung machte es unmöglich, zu behaupten, wie dies noch in der ersten Ausgabe dieses Buches und in einigen meiner späteren Abhandlungen geschehen ist, daß man den Grund, warum NO und O innerhalb der Bleikammern nicht N_2O_4, sondern nur N_2O_3 (oder vielmehr ein Gasgemisch von annähernd dieser Zusammensetzung) bilden, in dem überall herumschwebenden Nebel von Schwefelsäure suchen müsse; denn die flüssigen Schwefelsäureteilchen, welche den Nebel bilden, befinden sich noch immer in sehr großen Abständen voneinander im Verhältnis zu den vorhandenen Molekeln von NO und O, und wo immer die letzteren anders als in unmittelbarer Berührung mit der Säure aufeinander wirken, werden sie nicht N_2O_3, sondern N_2O_4 geben.

Allerdings behauptet Raschig[1]), daß Stickoxyd selbst in Gegenwart eines großen Überschusses von Sauerstoff sich nicht in N_2O_4, sondern nur in N_2O_3 verwandle, wenn der Sauerstoff mit Stickstoff (wie in atmosphärischer Luft) verdünnt sei. Aber diese, ohnehin den Angaben aller übrigen Chemiker widersprechende Behauptung ist von mir[2]) vollständig widerlegt worden, indem ich zeigte, daß Raschigs Versuche unrichtig angestellt waren, und daß bei richtigen Versuchen Stickoxyd und Luft genau so wie Stickoxyd mit Sauerstoff in Stickstoffperoxyd übergeht.

Die sämtlichen Hypothesen und Ausführungen Raschigs werden natürlich dadurch gegenstandslos, daß, wie wir S. 362 gesehen haben, das Stickstofftrioxyd, N_2O_3, sofort nach seiner Vergasung fast vollständig in NO und NO_2 zerfällt, also unmöglich gasförmiges Stickstofftrioxyd als einziges oder Hauptprodukt der Wirkung von NO auf atmosphärische Luft entstehen kann. Natürlich wird auch meine eigene Theorie durch dieselbe Tatsache berührt, aber wie ich schon S. 363 gezeigt habe, läßt sich meine Theorie damit ganz gut vereinigen, da ein Gemisch der beiden Gase $NO + NO_2$ sich gegen Schwefelsäure genau wie N_2O_3 verhält.

Raschigs eigene Theorie des Kammerprozesses[3]) ist folgende. Er nimmt als Zwischenglied die vorübergehende Bildung eines Körpers an, den er „Dihydroxylaminsulfonsäure" nennt, von der Formel $(OH)_2.N.SO_2.OH$, einen Körper, der noch nie von jemandem gesehen worden ist und dessen Darstellbarkeit im freien Zustande Raschig selbst bezweifelt. Er nimmt an, daß sich dieser Körper beim Zusammentreffen von salpetriger und schwefliger Säure bilde, daß er aber augenblicklich mit mehr salpetriger Säure in NO, SO_4H_2 und H_2O zerfalle; NO werde dann wieder zu salpetriger Säure oxydiert und das Spiel beginne von neuem.

---

[1]) Ann. d. Chem. **248**, 135. — [2]) Berl. Ber. 1888, S. 3234. — [3]) Ann. d. Chem. **241**, 242.

Ich habe gezeigt[1]), daß alle von Raschig für seine Ansichten vorgebrachten Gründe vollkommen unstichhaltig sind, indem sie die Bedingungen des wirklichen Kammerbetriebes und die Arbeiten der früheren Chemiker über denselben Gegenstand ganz außer acht lassen, und wir können hier keinen Raum zur nochmaligen Widerlegung einer so völlig unhaltbaren Theorie hergeben[2]).

Jede richtige Theorie des Bleikammerprozesses muß gewisse Tatsachen in Berücksichtigung ziehen, nämlich 1. die Tatsache, daß die Kammern anfangs ein Gemisch von NO und NO_2 enthalten, worin NO überwiegt, dann NO + NO_2 in fast genau gleichen Molekeln, aber bei normalem Betriebe nie „freies" Stickstoffperoxyd, d. h. mehr als dem Verhältnis NO + NO_2 entspricht (erwiesen durch Lunges und Naefs Beobachtungen in Ütikon); 2. daß NO mit überschüssigem O sich zu N_2O_4 vereinigt und daß nur dann, wenn NO und O gleichzeitig auch auf genügend konzentrierte Schwefelsäure treffen, sie salpetrige Säure, aber nicht freie, sondern als $SO_2(OH)(ONO)$ bilden; auch können NO und O mit H_2O und SO_2 direkt zu $SO_2(OH)(ONO)$ zusammentreten.

Eine neue Theorie des Kammerprozesses wurde von mir ganz klar, wenn auch in aller Kürze, schon 1885[3]) aufgestellt und ist dann 1888 weiter ausgeführt worden[4]). Die Grundidee dieser Theorie hatte ich schon 1885 wie folgt ausgedrückt:

„Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer verteilt ist[5]), zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungiert." Später drückte ich dies noch so aus: Die Bildung von Schwefelsäure wird nicht durch die abwechselnde Oxydation von NO zu N_2O_3 oder N_2O_4 und darauf folgende Reduktion dieser Körper zu NO, sondern dadurch zu Wege gebracht, daß eine Kondensation von salpetriger Säure mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure, und darauf eine Spaltung der letzteren durch Überschuß von Wasser eintritt.

Die hier erwähnten Reaktionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1. $2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(ONO)$;
2. $2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$;

---

[1]) Berl. Ber. 1888, S. 67 und 3223. — [2]) Vgl. auch Hamburger in Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 164, der die Sache durchaus richtig auffaßt, während in dem 1892 erschienenen Handbuche der anorganischen Chemie von Dammer die Sachlage in höchst oberflächlicher und den Tatsachen geradezu widersprechender Weise hingestellt wird. Auch anderwärts wird hier und da Raschigs Theorie noch in der Art erwähnt, daß man sie für diskutabel halten sollte, während doch ihr Urheber selbst ebensowenig wie irgend ein anderer Chemiker, meiner im Jahre 1888 zweimal gegebenen Widerlegung je widersprochen hat. — [3]) Berl. Ber. **18**, 1391. — [4]) Ebend. **21**, 67 und 3323. — [5]) Vermutlich großenteils, wenn nicht ganz, in Form von verdünnter Schwefelsäure.

oder noch einfacher, wenn man statt Salpetrigsäureanhydrid die salpetrige Säure selbst einführt:

1a. $SO_2 + NO.OH + O = SO_2(OH)(ONO)$,
2a. $SO_2(OH)(ONO) + H_2O = H_2SO_3 + NO.OH$.

(Heute werden wir in obigen Sätzen statt von Stickstofftrioxyd, N_2O_3, von einer Mischung gleicher Molekel NO und NO_2 reden müssen, die in chemischer Beziehung wirklich genau auf dasselbe herauskommt; vgl. S. 363.)

Schon 1885 hob ich hervor, daß diese Reaktionen durch lokale Umstände in der Bleikammer modifiziert würden, was ich dann 1888 weiter ausführte.

Man sieht sofort, daß meine Theorie auf die von Davy 1814 aufgestellte zurückgeht, welche später unter anderen von L. Gmelin und Cl. Winkler aufgenommen worden war. Uns allen ist es gemeinschaftlich, daß wir die Bildung der Nitrosylschwefelsäure (der „Kammerkristalle") als ein notwendiges Zwischenglied in dem Kammerprozeß ansehen. Aber meine Theorie vermeidet die Kompliziertheit der früheren und deren teilweise Widersprüche mit beobachteten Tatsachen, indem sie die Notwendigkeit einer Reduktion zu NO als eines unentbehrlichen Faktors in dem Prozesse leugnet, aus welcher Reduktion die Bildung von überschüssigem N_2O_4 in der Kammer folgen würde. Wir wollen nun die neue Theorie im einzelnen verfolgen und auch die Modifikationen erwähnen, welche der Vorgang durch lokale Umstände in einzelnen Teilen der Kammer erfährt.

Erinnern wir uns, daß in einer normal arbeitenden Kammer zuerst ein Überschuß von NO, später und bis zum Ende ein mit N_2O_3 äquivalentes Gemenge von $NO + NO_2$ vorkommt. Dagegen kann man „freies", d. h. über dessen Betrag hinausgehendes N_2O_4 nicht in normal arbeitenden Kammern, sondern nur bei unregelmäßigem Betriebe finden, wenn durch Zufuhr eines unnötig großen Überschusses von Salpetergasen die Bildung der Schwefelsäure zu früh beendigt worden ist und der letzte Teil des Systems nur noch äußerst wenig SO_2 enthält; in diesem Falle, aber nur dann, findet sich „freies" N_2O_4 vor. Ob der Überschuß von Sauerstoff größer oder kleiner ist, ist ohne Einfluß auf die Frage, ob sich $NO + NO_2$ oder freies N_2O_4 bildet. Obwohl wir jetzt wissen, daß in dem Augenblicke, wo das N_2O_3 aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, es sich zum größten Teile in $NO + NO_2$ dissoziiert, so bleibt doch immer eine, wenn auch nur sehr kleine Menge N_2O_3 als solches bestehen und wird in die S. 992 als Nr. 1 angeführte Reaktion eingehen. Nach dem Massenwirkungsgesetz wird nun wiederum etwas $NO + NO_2$ zu N_2O_3 zusammentreten, und dieses wird wieder als solches reagieren, so daß keine merkliche Menge NO Zeit findet, mit Sauerstoff „freies" Stickstoffperoxyd zu bilden, da überall SO_2 vorhanden ist und zur Bildung von SO_5NH Veranlassung gibt. Auch wird bei Überschuß von SO_2 dieses selbst das schon etwa lokal im Überschuß entstehende NO_2 wieder nach der unten gegebenen Gleichung Nr. 9 in SO_5NH verwandeln.

Die gelbroten Dämpfe in der Kammer bestehen aus einem Gemenge von NO mit NO_2, wobei das erstere in dem hell gefärbten ersten Teile des Kammersystems vorwaltet, während später, wie die Analysen zeigen, das Verhältnis stets fast genau das gleich vieler Molekel von NO und NO_2 ist, welche fortwährend mit H_2O, SO_2 und O in Reaktion treten, SO_5NH bilden und aus letzterem durch die Wirkung von mehr Wasser wieder ausgeschieden werden.

Wir können diese Vorgänge entweder unter der Annahme einer intermediären Bildung von NOOH und N_2O_3 ausdrücken (Nr. 1b, 2b, 3b), oder ohne eine solche (Nr. 1c, 2c, 3c):

1b. $SO_2 + NOOH + O = SO_5NH$;
2b. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$;
3b. $N_2O_3 + H_2O = 2NOOH$;

oder aber:

1c. $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$;
2c. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$.

Wir wollen unsere Betrachtungen nicht weiter durch die komplizierten Formeln erschweren, welche aus dem Zerfall des Salpetrigsäureanhydrids im Gaszustande folgen, sondern wir werden diese Verbindung als mindestens so lange existenzfähig im Gaszustande betrachten, daß Zeit für die Reaktion 1. gegeben ist. Wem es besser gefällt, der möge dafür die Formeln 1a. oder 1c. wählen.

Die früher von Berzelius (mit der S. 985 erwähnten Einschränkung), R. Weber, früher von mir selbst und indirekt auch von Raschig angenommenen Formeln:

3. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$;
4. $2NO + O = N_2O_3$

können den Kammerprozeß nicht darstellen; denn erstens würde in diesem Falle überall in den Kammern bis zum Ende des Systems eine große Zahl Molekel von NO zugleich mit solchen von N_2O_3 (d. i. $NO + NO_2$) vorhanden sein, was nicht der Fall ist; und zweitens kann die Reaktion 4. gar nicht stattfinden, außer in unmittelbarer Berührung mit (starker) Schwefelsäure, wo dann aber kein freies N_2O_3, sondern SO_5NH gebildet wird, und wir damit notwendigerweise auf die Reaktion 1. oder die später zu erwähnende Reaktion 7. zurückgeführt werden. Würde in dem hinteren Teile des Kammersystems ein irgend erheblicher Überschuß von NO über das Verhältnis $NO + NO_2$ hinaus längere Zeit vorhanden sein, so müßte es sich zu Stickstoffperoxyd oxydieren, und dieses müßte in Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure Salpetersäure bilden, welche man wenigstens großenteils unverändert vorfinden müßte, da sie genügend beständig in jenem Teile der Kammer ist, wo viel zu wenig SO_2 vorhanden und die Temperatur zu niedrig ist, um viel HNO_3 zu reduzieren. Da man aber in normal arbeitenden Hinterkammern keine Salpetersäure findet, ebensowenig wie im Gay-Lussacturme, so kann man keine Theorie als richtig betrachten, welche auf die Reduktion der Salpetergase bis auf Stickoxyd, NO, gegründet ist; denn dies zieht die Bildung von „freiem“ N_2O_4 und hierauf diejenige von HNO_3 nach sich.

Es ist für meine Theorie von Wichtigkeit, zu bemerken, daß eine Schwefelsäure von der in den Kammern gefundenen Stärke allerdings ganz merkliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure auflöst, und in der Tat bezeugen dies alle Tropfsäuren, wie auch die Bodensäure der letzten Kammern. Aber diese Löslichkeit, oder, wie wir es lieber nennen wollen, die Stabilität der Nitrosylschwefelsäure wird bedeutend verringert sowohl durch höhere Temperatur als auch durch Verdünnung der Säure (vgl. die Tabellen, S. 374 ff.); dies ist ja die Grundlage aller früheren Verfahren zur Denitrierung von Nitrose. In den Schwefelsäurekammern herrscht stets eine weit höhere als die Luft-

temperatur und auch die zweite Bedingung ist vorhanden; denn sowie die an einer Stelle gebildete und in Nebelform herumschwebende Nitrosylschwefelsäure mit Teilchen von Wasser oder verdünnter Säure zusammentrifft, welche ebenfalls herumschweben, so muß sie sich nach der Gleichung 2. zersetzen, unter Bildung von Schwefelsäure und salpetriger Säure. Nur diejenigen Teile der Nitrosylschwefelsäure, welche in unmittelbarer Berührung mit der Bodensäure stehen, werden sich in dieser auflösen und somit zeitweilig der Zersetzung entzogen werden; aber dies tritt nur in den hinteren Kammern in größerem Maßstabe ein, während in den vorderen Kammern, wo sowohl die höhere Temperatur wie auch der Überschuß von salpetriger Säure denitrierend einwirken, die Bodensäure wenig oder keinen „Salpeter" zeigt.

Die bisher hervorgehobenen Gesichtspunkte erklären jedoch noch nicht den gesamten Kammerprozeß; sie müssen für den ersten Teil des Systems modifiziert werden, welcher mit undurchsichtigen weißen Wolken gefüllt ist, und wo Lunge und Naef das Vorhandensein eines Überschusses von NO gegenüber dem Verhältnis gleicher Molekel von $NO + NO_2$ nachgewiesen haben. Gerade in dieser Region ist die Temperatur am höchsten und die Säurebildung am lebhaftesten. An sich ist es nicht unmöglich; daß hier folgende direkte Reaktionen eintreten:

5. $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$;
6. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$,

was das Auftreten von NO erklären würde. Letzteres, welches hier ja einen großen Überschuß von SO_2 und O antrifft, bildet direkt Nitrosylschwefelsäure:

7. $2SO_2 + 2NO + O_3 + H_2O = 2SO_5NH$.

Lokal wird da, wo Wasser im Überschuß ist, auch Salpetersäure entstehen; aber hier, wo diese Säure in Dampfform ist und wo sie sofort mit überschüssiger SO_2 zusammentrifft, wird sie sofort reduziert nach der Reaktion:

8. $SO_2 + HNO_3 = SO_5NH$.

In der Tat sind in diesem Teile der Kammer die Bedingungen noch ganz analog den in dem unmittelbar vorhergehenden Gloverturme herrschenden, und sind vollständig verschieden von den in den hinteren Kammern vorherrschenden, wo die Temperatur niedriger und viel weniger SO_2 zugegen ist. Im vorderen Teile findet das NO einen solchen Überschuß an SO_2, O und H_2O vor, daß die Bildung von N_2O_4 entweder ganz ausgeschlossen ist, oder aber, daß etwa lokal gebildete kleine Mengen derselben sofort wieder absorbiert werden nach der Gleichung:

9. $2SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = 2SO_5NH$.

Gerade in dem ersten Teile des Kammersystems besteht Stickstoffperoxyd nicht und kann dort nicht in merklichen Mengen bestehen, und deshalb kann die Schwefelsäurebildung nach Gleichung 5. keine oder doch keine merkliche Rolle spielen. Mit Gleichung 6. verhält es sich im wesentlichen ganz ebenso.

Dies erklärt noch nicht, warum nun doch wirklich eine große Menge NO im ersten Teile des Kammersystems vorhanden ist. Ich suche die Erklärung in einer sekundären Reaktion, welche unter den vorhandenen Umständen eintreten muß:

10. $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO$.

Dies ist natürlich genau dieselbe Reaktion, wie sie in dem unmittelbar vorhergehenden Raume, d. h. im Gloverturme, vor sich geht. Die Bedingungen sind ja in beiden Fällen auch vollkommen dieselben: Gegenwart großer Mengen von Nitrosylschwefelsäure, von SO_2, von H_2O und selbst eine höhere Temperatur als im oberen Teile des Gloverturmes, wo die einfließende Säure eine kühlende Wirkung ausübt. Auf diesem Wege wird mehr NO gebildet, als durch die Reaktion 2. aufgenommen werden kann.

Wir sind nun zu folgenden Endschlüssen gekommen. Die Hauptreaktionen zur Bildung von Schwefelsäure in den Bleikammern sind: die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Salpetrigsäure (Gleichung 1.) und deren darauf folgende Zersetzung beim Zusammentreffen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (Gleichung 2). Ob wir annehmen, daß N_2O_3 einen merklichen Augenblick als unzersetzter Dampf vorhanden sei oder nicht, bildet keinen entscheidenden Punkt in dieser Sache, da wir in die Gleichungen das Hydrat NO.OH einführen können und da jedenfalls die Komponenten $NO + NO_2$ gerade wie N_2O_3 wirken. Außer dieser Hauptreaktion tritt eine andere Reihe von Reaktionen im ersten Teile des Kammersystems ein, wo die Nitrosylschwefelsäure zum Teil durch den Überschuß von Schwefeldioxyd denitriert wird (Gleichung 10) und das so gebildete Stickoxyd sich direkt mit SO_2, O und H_2O zur Neubildung von SO_5NH vereinigt (Gleichung 7). Alle anderen oben angeführten Reaktionen spielen entweder keine oder höchstens eine unbedeutende Rolle im Kammerprozeß, und im besonderen tritt „freies" Stickstoffperoxyd in normal arbeitenden Kammern gar nicht auf.

Die gegenseitige Wirkung der in den Bleikammern zusammentreffenden Agenzien gehört teilweise zu der Klasse der umkehrbaren Reaktionen, deren Richtung im einen oder anderen Sinne durch gewisse spezielle Bedingungen bestimmt wird, nämlich durch die Massenwirkung einer oder der anderen im Überschuß vorhandenen Komponenten. Wenn Sauerstoff und salpetrige Säure im Überschuß sind, so herrschen die Kondensationsreaktionen 1 und 7 vor, und somit wird die Bildung von Nitrosylschwefelsäure herbeigeführt; wenn aber Schwefeldioxyd auch nur in relativem Überschuß vorhanden ist, so herrscht die denitrierende Reaktion 10 vor, und NO wird abgespalten. Dies schadet nichts im vorderen Teile des Systems, wo das NO Zeit hat, in die Kondensationsreaktion 7 einzutreten; aber wenn es im hinteren Teile eintritt, so ist das NO verloren, da es im Gay-Lussacturm nicht zurückgehalten wird und in die Luft geht. Eine entschieden umkehrbare Reaktion ist diejenige zwischen Schwefelsäure, Salpetrigsäure und Wasser; bei Überschuß von Schwefelsäure haben wir:

$$H_2SO_4 + NO.OH = SO_5NH + H_2O;$$

bei Überschuß von Wasser dagegen:

$$SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH.$$

Nichts ist gewisser bei der Fabrikation von Schwefelsäure, als daß der Prozeß der Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure nur dann in regelmäßiger Weise vor sich geht, wenn ein großer Überschuß von Sauerstoff und Salpetergasen vorhanden ist; bei kleinerem Überschuß derselben entweicht Schwefeldioxyd in die Luft. Selbst mit dem größten Überschuß von Sauerstoff läßt sich die Oxydation des Schwefeldioxyds nicht absolut vollkommen durch-

führen; man ist ziemlich allgemein darüber einverstanden, daß die beste praktische Grenze erreicht ist, wenn die Austrittsgase 0,5 Proz. des ursprünglich in Form von SO_2 eingeführten Schwefels enthalten. Die Geschwindigkeit, mit der die Bildung von Schwefelsäure unter den gegebenen Bedingungen eines gewissen Überschusses von Sauerstoff und Salpetergasen stattfindet, ist auf Grund von Versuchen schon S. 969 angeführt worden. Sie ist auch mathematisch abgeleitet worden, zuerst von Hurter[1]), später von Sorel (in dessen öfters erwähnter Abhandlung); aber ihre recht hypothetischen Berechnungen können wesentlich nur aus dem Grunde größeres Interesse beanspruchen, weil sie in ziemlicher Übereinstimmung mit den schon früher beobachteten Tatsachen stehen, weshalb ich auf die Originale verweise[2]). Eine wirklich zutreffende Rechnung dieser Art ließe sich nur auf Grund der erst in den letzten Jahren weiter entwickelten chemischen Kinetik ausführen, aber auch nur mittels tatsächlicher und mathematischer Unterlagen, die zurzeit noch fehlen. Beide Forscher stellen auch die normale Kammerarbeit durch Kurven dar, mit denen Hurter die praktischen Resultate von Mactear, Sorel hingegen diejenigen von Lunge und Naef vergleicht (welche zur Zeit von Hurters Arbeit noch nicht vorhanden waren).

Wir haben früher (S. 963) die nach Hurters Resultaten entworfenen Kurven auch mit den letzteren Resultaten verglichen und wollen hier noch das Diagramm (Fig. 371) geben, durch welches Sorel den Prozeß einmal nach seiner Theorie darstellt, nämlich mittels der ausgezogenen Linien, deren obere auf einen Verlust von 0,5 Proz., deren untere auf einen solchen von 4 Proz. Schwefel konstruiert ist, zweitens auch nach den praktischen Resultaten von Lunge und Naef (in punktierten Linien). Wir haben schon früher (S. 963) darauf aufmerksam gemacht, daß, während im großen und ganzen die Geschwindigkeit der Säurebildung mit der theoretischen Kurve in Übereinstimmung steht, doch entschiedene Unterbrechungen an den Punkten wahrnehmbar sind, wo die Gase aus einer Kammer in die andere treten, und wir sind teilweise schon auf die Erklärung dieser Erscheinung eingegangen. Aber es ist jetzt der Ort, Sorels Erklärung dafür zu geben, welche, obwohl in allgemeiner Übereinstimmung mit meiner Theorie, diese doch dadurch erweitert, daß sie die Bedingungen näher bezeichnet, unter denen entweder die erste oder die zweite der beiden Hauptreaktionen:

1. $SO_2 + NO.OH + O = SO_5NH$,
2. $SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH$

stattfindet.

In einer gleichgültigen Atmosphäre wird nitrose Schwefelsäure mehr oder weniger N_2O_3 abgeben, je nach der Konzentration der Schwefelsäure, der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure (oder Nitrosylschwefelsäure) und der Temperatur. Wenn eine gewisse Menge von N_2O_3 den umgebenden Gasen entzogen worden ist, sei es direkt oder durch Reduktion zu NO, so wird die Säure mehr N_2O_3 abgeben; wenn andererseits die umgebende Atmosphäre durch Oxydation von NO reicher an N_2O_3 wird, so wird die Säure wieder mehr N_2O_3 aufnehmen. Die Spannung des N_2O_3 in seinen Schwefelsäurelösungen wird

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 52; Fischers Jahresber. 1882, S. 240. — [2]) Sorel (Fabr. de l'Ac. sulf., S. 566) sagt, der erste von Hurter abgeleitete Satz sei selbstverständlich und der Rest sei mathematisch unrichtig, sowie auch mit der Erfahrung zum Teil in direktem Widerspruch. So viel ist sicher, daß die Praxis aus allen diesen Berechnungen nie den mindesten Vorteil gezogen hat.

durch Erhöhung der Temperatur, aber noch weit mehr durch Verdünnung der Säure vergrößert. [Das tatsächliche Material für diese Behauptung ist erst durch die in meinem Laboratorium angestellten Versuche (S. 373 ff.) beigebracht

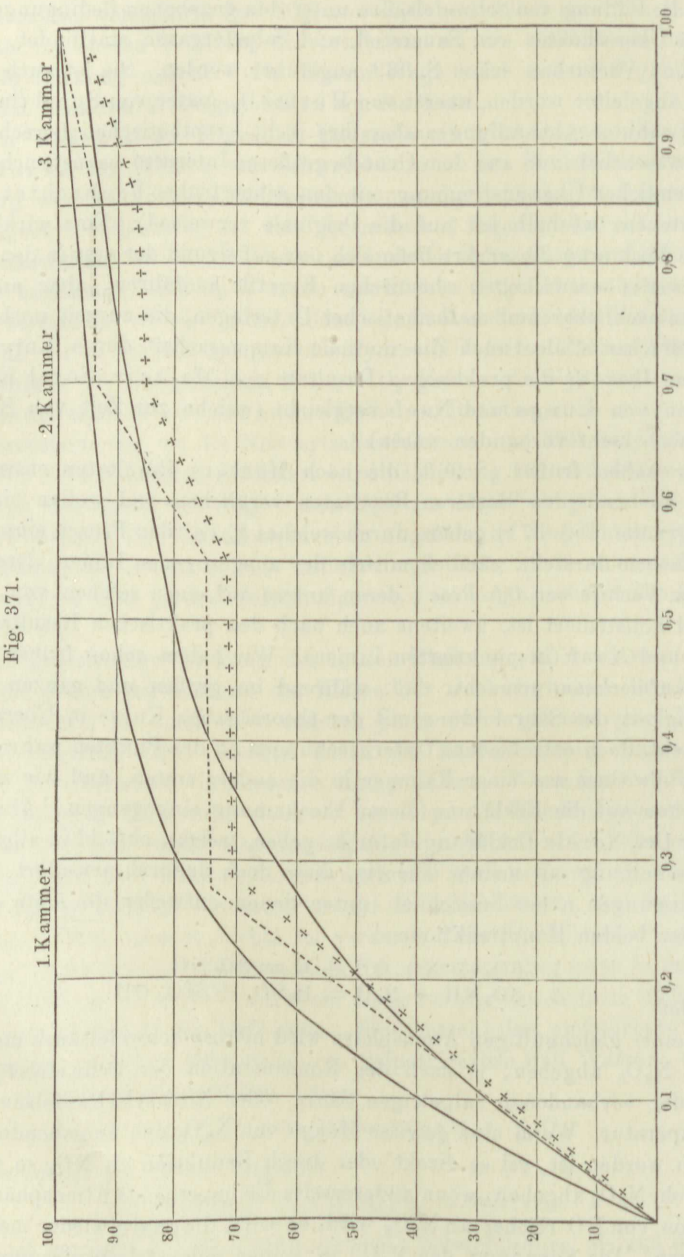


Fig. 371.

worden, obwohl ja schon früher qualitative Beobachtungen und auch einige wenige quantitative Versuche Sorels vorlagen.] Wenn also in einer eine gewisse Menge von N_2O_3 enthaltenden Atmosphäre zwei Lösungen von N_2O_3 in Schwefelsäure vorhanden sind, die eine in konzentrierter, die andere in verdünnter Säure, so wird sich die erstere mit N_2O_3 auf Kosten der zweiten an-

reichern, selbst wenn sie bis zu einer gewissen Grenze heißer als die letztere ist. Auch die Gegenwart von SO_2 verhindert nicht die Auflösung von N_2O_3 in hinreichend konzentrierter Säure, vorausgesetzt, daß Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist und daß die Spannung der wirklich vorhandenen (oder aus NO und O möglicherweise gebildeten) N_2O_3 größer als diejenige der fraglichen Säure ist. Andererseits wird die SO_2 die Säure zersetzen (d. h. denitrieren), wenn die äußere Spannung der N_2O_3 geringer als diejenige der Säure ist, so bei Verdünnung der letzteren oder bei Erhöhung der Temperatur. [Alles das sind unbestreitbare Tatsachen, welche schon lange bekannt waren, aber von Sorel sehr klar gruppiert werden, mit dem Zusatz, daß er die „Spannung" der N_2O_3 hineinbringt, von der man damals, vor den von mir mit meinen Schülern angestellten Beobachtungen (S. 373), noch nicht so viel als heute wissen konnte.]

Wir wollen nun wieder Sorel reden lassen. Wir wollen z. B. eine bestimmte Menge Säure von 57° Bé annehmen, welche so viel N_2O_3 enthält, daß für eine gewisse Temperatur das Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre hergestellt ist. Die Säure schwebt als Nebel in der Gasmasse. Wenn nun ein gewisses Volumen dieser Gasmasse abgekühlt wird, und zwar ohne Veränderung des Druckes, so wird ein Teil des in ihr enthaltenen Wasserdampfes in flüssiger Form niedergeschlagen werden und die Säure verdünnen. Die Säure wird dadurch außerstand gesetzt werden, ihr sämtliches N_2O_3 dem Einfluß der vorhandenen SO_2 zu entziehen; etwas NO wird sich bilden, aber auch etwas H_2SO_4, wodurch die Säure wieder konzentrierter wird. Wenn nun die Gasmasse auf die frühere höhere Temperatur zurückgebracht wird, so muß die Säure eine der Temperaturerhöhung entsprechende Menge Wasserdampf abgeben, bis sie wieder auf die Dichte von 57° Bé gekommen ist, bei der sie von neuem NO und O in Gestalt von N_2O_3 fixiert.

Mit Auslassung der sekundären Reaktionen sieht Sorel ebenso wie ich die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure (die Fixierung von Sauerstoff auf Schwefeldioxyd durch salpetrige Säure) als eine der Hauptreaktionen an, gefolgt von der Zersetzung dieser Verbindung durch Verdünnung mit Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Die Hauptsache, welche die Reaktion in diesem oder jenem Sinne lenkt, ist ein Temperaturwechsel. Wir haben gesehen (S. 947 f.), daß die Temperatur nahe an den Bleiwänden wesentlich geringer als im Inneren ist; daher müssen die Gase eine schnelle Rotation um eine fast horizontale Achse annehmen und jedes kleine Säuretröpfchen muß je nach dem Wechsel der Dampfspannungen zuerst im Inneren konzentriert und näher an der Kammerwand wieder verdünnt werden. Wenn, wie es bei einem speziellen Versuch eintrat, die vorhandene Säure 53° Bé oder 67 Proz. H_2SO_4 und die Temperatur an der Wand 75°, im Zentrum 90° ist, so beträgt die Dampfspannung jener Säure an der Wand 27 mm (vgl. die Tabelle S. 344); da die Säure, welche im Zentrum der Kammer schwebt, dieselbe Dampfspannung, aber die höhere Temperatur von 90° hat, so muß ihre Konzentration nach derselben Tabelle = 73 Proz. H_2SO_4 oder 57° Bé sein. Wäre z. B. die Säure nahe an der Wand nur = 64 Proz. H_2SO_4, so würde ihre Dampfspannung = 37,4 mm sein, und die heißere Säure im Zentrum würde bei gleicher Spannung 71 Proz. = 56° Bé enthalten. Eine Anzahl von Sorel an arbeitenden Kammern gemachte Beobachtungen zeigten ihm, daß die oben angenommenen Unterschiede wirklich bestehen, und daß mithin die Annahme

einer gleichmäßigen Wasserdampfspannung in der ganzen Kammer richtig ist, woraus folgt, daß regelmäßig die Konzentration der Säure im Zentrum größer als in der Nähe der Wände sein muß, wo die Luftkühlung einwirkt. Da aber eine größere Konzentration der Säure die Fixierung von Salpetergasen durch SO_2 und O in Form von SO_5NH, und eine größere Verdünnung die Zersetzung dieser Verbindung in H_2SO_4 und N_2O_3 begünstigt, so folgt daraus, daß die Bildung von SO_5NH hauptsächlich im Inneren und diejenige von wirklicher H_2SO_4 hauptsächlich in der Nähe der Wandungen erfolgt. Die Nähe der Kammerwandung vergrößert mithin die Produktion, da die dort erfolgende Abkühlung eine Kondensation von Wasser, eine Verdünnung der nitrosen Säure und Zersetzung derselben in H_2SO_4 und N_2O_3 verursacht. In geringerem Grade wird dies auch auf dem Boden durch die Nähe der Säureschicht bewirkt, welche kälter und verdünnter als die in dem Inneren schwebende Säure ist. Alles dies wird indirekt, aber sicher dadurch erwiesen, daß einige Zentimeter von der Kammerwand, wo die Bildung der Schwefelsäure am stärksten sein muß, und ebenso ein wenig oberhalb der Bodensäure sich eine größere Intensität der Säurebildung durch eine Steigerung der Temperatur deutlich macht.

Sowie der Gasstrom dem Ende der Kammer näher kommt, wird er ärmer an SO_2, und die Reaktionen werden daher weniger intensiv. Außerdem zeigt die Beobachtung, daß die Temperatur von der Kammermitte bis zu deren Ende im Zentrum fast gar nicht und an den Wänden nur um 2° sinkt. Da in dieser Gegend weniger H_2SO_4 entsteht, so ist die Säure im Inneren verdünnter und weniger imstande, N_2O_3 und SO_2 in Form von SO_5NH zu fixieren, und zwar zu einer Zeit, wo die geringere Menge von SO_2 diese Reaktion ohnehin schwieriger macht. Dies erklärt nach Sorel den fast vollständigen Stillstand der Reaktionen in dem hinteren Teile der ersten Kammer, wie er von mir und Naef beobachtet worden war, sowie auch die von uns beobachtete Wiederbelebung des Prozesses in der zweiten Kammer, da die Gase an den Endwänden der Kammern und in den Verbindungsröhren um 20 oder 30° abgekühlt werden. In der Tat machte eine Kammer, welche auf der Nordseite der freien Luft und auf der Südseite der Ausstrahlung von einer zweiten Kammer ausgesetzt war, an der nördlichen Wand $2^1/_2$ mal so viel und um 1° Bé stärkere Säure als an der Südseite.

Es muß ein inniger Zusammenhang zwischen der Temperatur an der Kammerwand, der Salpetrigsäurespannung, der Intensität der Reaktion an einem gegebenen Punkte und der äußeren Temperatur bestehen. Für jede Form von Kammern, jeden bestimmten Ort in denselben und jede Geschwindigkeit der Fabrikation muß eine bestimmte Temperatur die günstigste sein, nämlich diejenige, welche weder zu viel noch zu wenig Dampfspannung unter den gegebenen Umständen verursacht. Sowohl wenn die Temperatur zu hoch, als auch wenn sie zu niedrig ist, wird mehr Salpeter als unter normalen Umständen verbraucht [ob durch niedrige Temperatur Schaden entsteht, ist doch zweifelhaft; man vergleiche die Freiberger Erfahrungen, S. 944]. Bei dem „Intensivbetrieb", wo die Temperatur schon von vornherein höher ist, macht ein Steigen der äußeren Temperatur einen geringeren Unterschied. Neuerdings erklären sich viele Fabrikanten für diesen Intensivbetrieb, den man durch große Zufuhr von Salpeter und entsprechend geräumige Gay-Lussac- und Glovertürme hervorbringt, weil der Zug besser ist und die Anlagekosten geringer sind; aber dies geht nur bei mittelgroßen Kammern an, da sonst die

Hitze im Anfang zu hoch steigt. In keinem Falle kann nach Sorel der Kammerraum unter 0,8 cbm für jedes in 24 Stunden verbrannte Kilogramm Schwefel sinken, ohne sowohl dem Kammerblei als auch dem Ausbringen durch die intensive Hitze zu schaden.

Wir sehen, eine wie wichtige Rolle bei Sorels Ausführungen die Teilung des Kammerraumes in einzelne Kammern spielt. Jedenfalls ist es nicht zu bezweifeln, daß die Abkühlungswirkung der Kammerendwände und Verbindungsröhren sehr wichtig ist. Aber Sorel erklärt nicht, warum nach seinen Ausführungen in der zweiten Hälfte der Kammer die Temperatur so wenig sinkt und wenig Säure hier gemacht wird, obwohl doch die Bleioberfläche dieses Teiles der Längswände und der Decke weit größer als diejenige der schmalen Endwände und Verbindungsröhren ist. Dies deutet doch darauf hin, daß die von Sorel ausschließlich betonte Abkühlung nicht der alles entscheidende Faktor ist, für den er ihn hält, und daß die von mir vor langer Zeit herangezogene innigere Mischung der gasigen und flüssigen Teilchen in den Verbindungsröhren, sowie auch der Stoß gegen die festen Flächen ebenfalls als mächtige Faktoren zur Erklärung der in den Kurven (Fig. 371 a. S. 998) deutlich gemachten Anomalien anzusehen sind. Bei meinen eigenen (S. 693 ff.) erklärten Vorschlägen zur Modifikation des Kammersystems werden beide Arten von Einflüssen zur Wiederbelebung des Kammerprozesses in Tätigkeit gesetzt, nämlich innige Mischung, Stoß gegen feste Flächen und Verdünnung mit Wasser, welches zu gleicher Zeit abkühlend wirkt. Wie wir S. 702 gesehen haben, hat die Erfahrung vieler Jahre die Richtigkeit dieser Vorschläge gezeigt, die zunächst aus den von mir mit Naef zu Ütikon im großen gemachten Beobachtungen, und dann durch die von mir nach und nach daraus entwickelten theoretischen Betrachtungen abgeleitet worden waren.

Neuerdings hat Ostwald (am Elektrochemikerkongreß 1895 und bei der Deutschen Naturforscherversammlung 1901; ferner Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 516) die Anschauung zur Geltung gebracht, daß die salpetrigen Dämpfe in der Bleikammer einfach als „Katalysator“ dienen, indem sie die Geschwindigkeit der sonst so langsamen und unvollständigen Reaktion: $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$ außerordentlich vergrößern. Natürlich kann man nichts dagegen einwenden, daß der Begriff „Katalyse“, mit dem wir uns im 11. Kapitel eingehend beschäftigen werden, so weit ausgedehnt werde, daß er auch den Bleikammerprozeß mit umfaßt. Aber wie ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 148 ff. ausgeführt habe, es wäre ein schwerer Irrtum, anzunehmen, daß man diesen (oder irgend einen anderen) Prozeß dadurch erklärt habe, daß man ihn als „katalytischen“ bezeichnet, oder daß man durch Einführung dieses Wertes es sich ersparen könne, die Zwischenreaktionen genau zu erforschen. Im Gegenteil kann nur das letztere zu einer wirklichen „Erklärung“ des Prozesses führen, wie wir auch im 11. Kapitel sehen werden. Gerade dadurch hat Ostwalds kurze Äußerung einigen Schaden angerichtet, daß manche Chemiker, angeblich auf die Autorität jenes großen Theoretikers hin, meinten, sie könnten die Reaktionen zwischen den Stickstoffoxyden und den übrigen Bestandteilen der Kammergase als unwesentlich beiseite lassen. Ostwald selbst ist gar nicht so weit gegangen; er sagt nur, die Annahme von Zwischenreaktionen passe nicht für alle Fälle, und es müsse vorher nachgewiesen werden, daß die Zwischenreaktionen tatsächlich schneller als die direkte Reaktion verlaufen. Aber gerade im vorliegenden Falle wird

dieser Nachweis in vollkommenster Weise durch die Erfahrung vieler Generationen von Chemikern geliefert und von jedem Lehrer der Experimentalchemie wiederholt. Während die Bildung von Schwefelsäure durch die direkte Einwirkung von Luft und Wasser, wie allbekannt, äußerst langsam und unvollständig verläuft (S. 983), demonstriert jeder Lehrer der Chemie in seinen Vorlesungen die augenblickliche Bildung von Kammerkristallen, wenn jene Reagenzien mit salpetrigen Dämpfen zusammentreffen, und die ebenso augenblickliche Zersetzung dieser Kristalle, wenn sie mit Wasser im Überschuß in Berührung gebracht werden. Ich kann mir keine vollständigere Erfüllung der von Ostwald gestellten Bedingung denken, und keine vollständigere Widerlegung der Ansicht, man könne in Zukunft die Reaktionen der salpetrigen Dämpfe in der Kammer als für eine Theorie des Kammerprozesses unwesentliche „Nebenreaktionen" ansehen.

In seiner vorzüglichen Schrift: „Die Elemente der chemischen Kinetik" (Wiesbaden 1902) zeigt Bredig, der sich prinzipiell der Ansicht Ostwalds anschließt, daß bisher ungemein wenig Fälle existieren, in denen Ostwalds Forderung erfüllt ist, und speziell über den Bleikammerprozeß äußert er sich (S. 177) dahin, daß die Ausarbeitung der Zwischenreaktionen nach den quantitativen Methoden der chemischen Kinetik ein recht verwickeltes Problem sein dürfte. Man wird sich also wohl auf längere Zeit hin mit dem oben von mir gegebenen Beleg dafür begnügen müssen, daß ein ungeheurer Unterschied in der Geschwindigkeit der direkten Oxydation von SO_2 durch O und derjenigen der von mir oben angeführten Zwischenreaktionen besteht, wenn auch quantitative Angaben über die Beschleunigung im zweiten Falle noch nicht vorliegen. Daß diese Zwischenreaktionen aber keine Nebenreaktionen sind, geht einfach daraus hervor, daß sie beim Zusammentreffen der Komponenten stets sofort und quantitativ vor sich gehen.

Einige in den letzten Jahren veröffentlichte Beiträge zur Theorie des Kammerprozesses können hier nicht ausführlich wiedergegeben werden, da unsere Kenntnisse dadurch nicht erheblich bereichert worden sind; es kann also hier nur ganz kurz darüber berichtet und muß im übrigen auf die Originale verwiesen werden.

Loew[1]) sucht das Massenwirkungsgesetz auf den Bleikammerprozeß anzuwenden, wobei er freilich, wie ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 146 nachgewiesen habe, unzulässige Vereinfachungen und sonstige irrige Annahmen macht, wodurch seine theoretischen Ausführungen, soweit sie etwas Neues bringen, hinfällig werden.

Th. Meyer[2]) macht einen noch weniger gelungenen Versuch in ähnlicher Richtung. A. a. O. 1902, S. 147 habe ich gezeigt, daß er das Massenwirkungsgesetz unrichtig angewendet hat und daß auch sonst seine theoretischen Ausführungen viele Fehler enthalten, was er auch ebend., S. 278 anerkennt. Die weitere Diskussion dieses Gegenstandes hat bisher auch noch kein positives Ergebnis gehabt; vgl. Riedel[3]), Lunge[4]), Haagn[5]), Riedel[6]), Lunge[7]), Keppeler[8]).

Aus einem sehr interessanten, die Grundzüge der chemischen Dynamik behandelnden Aufsatz von Brode in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1081

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 338. — [2]) Ebend. 1901, S. 1245. — [3]) Ebend. 1902, S. 462. — [4]) Ebend., S. 581. — [5]) Ebenda, S. 583. — [6]) Ebend., S. 858. — [7]) Ebend., S. 931. — [8]) Ebend., S. 809.

seien in kurzem Auszuge folgende Betrachtungen über diesen Gegenstand angeführt. Theoretisch kann jede Reaktion bei jeder Temperatur als unvollständig bezeichnet werden, da unsere analytischen Methoden nie scharf genug sein werden, um die letzten, kleinsten Spuren der unverändert gebliebenen Reagenzien nachzuweisen. Aber in der Praxis müssen wir doch als vollständig diejenigen Reaktionen bezeichnen, bei denen die Produkte der einen Seite der Reaktionsgleichung nicht mehr nachweisbar sind und sich die Reaktion vollkommen in den Verhältnissen der Äquivalentgewichte vollzieht. Diese Reaktionen werden mit dem Zeichen der Gleichheit $=$ bezeichnet. Unvollständig sind die umkehrbaren Reaktionen, die man nach van't Hoff mit dem Zeichen $\rightleftarrows$ bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist z. B. die Reaktion $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ vollständig, bei hohen Temperaturen ist sie unvollständig: $2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$ (wie es überhaupt fast alle Reaktionen bei hohen Temperaturen sind); bei extremen Temperaturen wäre sogar die Reaktion vollständig: $2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$.

Wenn wir bei verschiedenen Reaktionen die Frage erörtern, wie weit sie sich vollziehen, also die Lage des Gleichgewichtszustandes betrachten, so finden wir enorme Unterschiede, die wir der Verschiedenheit der chemischen Affinitäten verschiedener Stoffe zuschreiben. Dafür dient uns als Maß die „Gleichgewichtskonstante", welche nach dem „Massenwirkungsgesetz" folgendes bedeutet. Für jede Reaktion besitzt bei konstanter Temperatur das Produkt der Konzentration der reagierenden Stoffe auf der einen Seite der Gleichung, dividiert durch das Produkt der Konzentration der Stoffe auf der anderen Seite, einen konstanten Wert, wenn wir die Konzentration in „Molen" (Gramm-Molekeln im Liter) angeben. Reagieren 2, 3 oder n Molekel gleichzeitig, so muß man statt der einfachen Konzentration die zweite, dritte oder $n$te Potenz derselben setzen. Die Konstanten sind also von der Konzentration unabhängig und bleiben sich für jede Reaktion bei bestimmten Temperaturen gleich. Bei unvollständigen Reaktionen entfernen sie sich in ihrer Größenordnung nicht viel von eins, bei vollständigen nähern sie sich dem Werte Null. Das Massenwirkungsgesetz gestattet es uns nun, die Konzentrationsverschiebung zu berechnen, die eintritt, wenn wir zu einem im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisch einen Überschuß der einen Komponente hinzufügen. Haben wir z. B. bei einer Reaktion $c_1 + c_2 \rightleftarrows c$ die drei Stoffe im Gleichgewicht, so daß die Beziehung $\frac{c_1 c_2}{c^2} = Konst.$ gilt, und fügen wir zu der zweiten Komponente c_2 noch eine weitere Menge a hinzu, so wird ein Umsatz von x Molen in dem Sinne stattfinden, daß etwas mehr des Stoffes c_2 verbraucht wird; wenn wieder Gleichgewicht eingetreten ist, so wird die Konzentration der zweiten Komponente nicht $c_2 + a$, sondern $c_2 + a - x$ sein, und es wird für das Konzentrationsverhältnis die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{c_1 c_2}{c^2} = Konst. = \frac{(c_1 - x)(c_2 + a - x)}{(c + x)^2}.$$

Hieraus läßt sich der Wert von x berechnen. Bei großem Überschuß der einen Komponente können wir die Konzentration der anderen Komponente auf einen sehr kleinen Wert zurückdrängen.

Van't Hoff hat gezeigt, wie man die Reaktionskonstante aus der Wärmetönung der Reaktion quantitativ berechnen kann und umgekehrt. Es folgt

weiter daraus, daß, wenn das Gleichgewicht sich verschiebt, ein Vorgang eintritt, der sich der Verschiebung widersetzt und deren Erfolg teilweise aufhebt; eine Verschiebung durch Temperaturerhöhung wird also mit einer Reaktion, welche Wärme verbraucht, verbunden sein und umgekehrt, und bei äußerst hohen Temperaturen werden sich daher fast nur Wärme verbrauchende Reaktionen abspielen (z. B. Bildung von CS_2, CaC_2, NC—CN). Bei Drucksteigerung tritt die Reaktion ein, welche die Gesamtzahl der Molekel verkleinert.

Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht geben uns aber nur Aufschluß über den Endzustand, in dem sich ein Reaktionsgemisch befinden wird, um keinere weitere freiwillige Änderung zu erleiden, sagen aber nichts über die Reaktionsgeschwindigkeit aus, da der Faktor der Zeit in thermodynamischen Gleichungen keinen Platz findet. Über diesen Gegenstand können wir nur folgende Sätze aufstellen.

1. Mit wachsender Konzentration der bei der Reaktion verschwindenden Stoffe steigt die Reaktionsgeschwindigkeit g und ist bei vollständig verlaufenden Reaktionen der Konzentration der Mole pro Liter einfach proportional: $g = k c_1 c_2$, wobei k eine für jede Reaktion und jede Temperatur experimentell zu ermittelnde Konstante ist. Dagegen kommt die Konzentration der neu entstehenden Stoffe nur bei unvollständig verlaufenden Reaktionen in Betracht. Hier ist g die Differenz zweier entgegengesetzt wirkenden Reaktionen, wobei die entstehenden Stoffe c_1, c_2 einen Umsatz in der einen, die verschwindenden c_3, c_4 einen solchen in der entgegengesetzten Richtung bewirken:

$$g = k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_4.$$

Im Gleichgewichtszustande ist $k_1 c_1 c_2 = k_2 c_3 c_4$, also $g = 0$. Die Gleichgewichtskonstante K ist gleich dem Quotienten der beiden entgegengesetzt verlaufenden Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_1}{k_2}$. In Fällen, wo ein Stoff nicht mit einem, sondern mit n Molekeln reagiert, sollte eigentlich auch in der Geschwindigkeitsgleichung die Konzentration in $n$ter Potenz anzusetzen sein, doch hat der Versuch meist die Gültigkeit niedrigerer Potenzen ergeben. Wenn die Reaktionen in Stufen verlaufen, von denen nur die eine merkliche Zeit gebraucht, die anderen dagegen unfaßbar rasch verlaufen, so muß die Gesamtreaktion mit der Geschwindigkeit der langsamen Zwischenreaktion verlaufen.

2. Der Einfluß der Temperatur macht sich immer in einer enormen Geschwindigkeitssteigerung bei Temperaturerhöhung bemerklich. Im allgemeinen wächst bei einer Temperatursteigerung von $n \times 10^0$ die Geschwindigkeit auf das $2{,}5^n$fache, also z. B. bei 30^0: $2{,}5 \times 2{,}5 \times 2{,}5$. So braucht also ein Prozeß, der sich bei 100^0 in einer Stunde vollzieht, bei 0^0 ein Jahr.

3. Durch Katalysatoren kann die Geschwindigkeit so stark beeinflußt werden, daß eine Reaktion, die an sich eine unendlich kleine Geschwindigkeit (0) hat, nach Zusatz eines Stoffes, der während der Reaktion nicht verbraucht wird, in unmeßbar kurzer Zeit verläuft. Als reine Katalyse bezeichnet man die Fälle, in denen Zwischenreaktionen unmöglich oder unwahrscheinlich sind, als Pseudokatalyse (Wagner) solche, in denen Zwischenreaktionen erwiesen oder wahrscheinlich sind. Die Gleichgewichtslage können beide Arten von Katalysatoren nicht verschieben, da man sonst zu einem Perpetuum mobile

käme. Die Katalysatoren können [wie Brode namentlich im Gegensatz zu Riedel[1]) scharf hervorhebt] auf die freie Energie eines Systems keinerlei Einfluß ausüben; sie wirken eben nur auf den zeitlichen Verlauf ein. Worauf der Unterschied in der Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen beruht, das ist eine völlig ungelöste Frage.

Die Anwendung dieser Betrachtungen auf die Theorie der Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff werden wir im 11. Kapitel machen. An dieser Stelle kommt es nur in Betracht, wie weit wir die bisher erlangten Resultate der chemischen Dynamik auf den Bleikammerprozeß anwenden können. Brode stimmt mit mir darin überein, daß die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht auf diesen Prozeß, bei dem sich hydratische Schwefelsäure bei einer Maximaltemperatur von 90° praktisch vollständig bildet, nicht anwendbar seien. Es könnte also nur von Ausnutzung der Gesetze über Reaktionsgeschwindigkeit die Rede sein. Mit steigender Temperatur bemerken wir sonst durchweg ein Wachsen der Geschwindigkeit; wie kommt es dann, daß eine vollständig verlaufende Reaktion ein Temperaturoptimum hat? Die Erklärung liegt darin, daß die pseudokatalytische Wirkung der Stickstoffoxyde in der Bleikammer auf zwei Zwischenreaktionen beruht, deren Geschwindigkeit sehr verschieden groß ist. In solchen Fällen hängt das Tempo der Gesamtreaktion immer von der langsamer verlaufenden Zwischenreaktion ab. Da in der Bleikammer immer Wasser als Nebel vorhanden ist, so spielt sich der Prozeß in zwei Phasen, der flüssigen und gasförmigen, ab. Mit steigender Temperatur verwandelt sich immer mehr Wasser (Nebel) in Dampf. Zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ist aber flüssiges Wasser nötig, so daß bei Konzentrationsabnahme des letzteren auch die Geschwindigkeit der einen Zwischenreaktion abnehmen muß. Auch ist diese Zwischenreaktion bei geringer Wasserkonzentration eine unvollständige. Es liegt also ein sehr interessanter Fall von Pseudokatalyse vor. Die direkte Reaktion ist praktisch nicht umkehrbar, ebensowenig die erste der Zwischenreaktionen[2]), dagegen ist es die zweite derselben (die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch Wasser). Infolge davon bleibt nach längerer Zeit von dem Ausgangsprodukte (SO_2) zwar nichts mehr übrig, aber ein Teil des Zwischenproduktes, der Nitrosylschwefelsäure, bleibt unzersetzt, da man aus praktischen, im Text dieses Kapitels ausführlich erörterten Gründen in der letzten Kammer keinen so großen Wasserüberschuß anwenden kann, daß auch die Nitrosylschwefelsäure vollständig zersetzt werden kann. Es muß also von dieser stets eine erhebliche Menge bis zuletzt übrig bleiben, und sie würde mit den inerten Endgasen (Stickstoff und Sauerstoff) in die Luft gehen, wenn sie nicht durch den Gay-Lussacturm zurückgehalten würde. Die Theorie hat mithin die Erklärung für die dem Praktiker schon seit über einem halben Jahrhundert bekannte Tatsache gegeben, daß man in der letzten Kammer einen großen Überschuß an Stickstoffoxyden haben muß, wie er sich ja durch die rote Farbe der Gase anzeigt, wenn man die Umwandlung des SO_2 in H_2SO_4 praktisch vollständig machen will.

Da in der Kammer, wie bei jedem heterogenen Prozesse, auch Kondensations- und Absorptionsgeschwindigkeiten auf die Gesamtgeschwindigkeit

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 861. — [2]) Nitrosylschwefelsäure, einmal gebildet, ist bei Abwesenheit von Wasser ungemein beständig: vgl. S. 366 über meine 1888 und 1890 angestellten Beobachtungen.

einen wesentlichen Einfluß ausüben, so werden die Verhältnisse sehr kompliziert und scheinen bisher der Rechnung noch nicht zugänglich zu sein. Man kann also noch keine dynamische Theorie des Bleikammerprozesses aufstellen.

In seiner vorzüglichen Schrift: „Die Elemente der chemischen Kinetik" (Wiesbaden 1902) zeigt Bredig ebenfalls, daß die quantitative Durcharbeitung der Zwischenreaktionen im Bleikammerprozesse ein äußerst kompliziertes Problem der chemischen Kinetik ist, dessen Durchführung nicht so bald zu erwarten steht. Bis jetzt müssen wir uns wohl mit meiner obigen Nachweisung begnügen, daß ein gewaltiger Unterschied in der Geschwindigkeit zwischen der direkten Oxydation von SO_2 durch O und den von mir angenommenen Zwischenreaktionen besteht, welche nicht Reaktionen von minderer Wichtigkeit sein können, da sie sich stets sofort und quantitativ abspielen, sowie die Komponenten aufeinandertreffen.

Die vorhergehenden Seiten geben einen Bericht über den Zustand, auf dem sich die Theorie des Bleikammerprozesses im Jahre 1903 befand, in dem die vorige Auflage dieses Bandes erschien. Seit jener Zeit ist eine große Anzahl von Veröffentlichungen über diesen Gegenstand erschienen, von denen die wichtigeren hiermit angeführt werden.

Eine sehr wichtige Abhandlung über die physikalische Chemie des Bleikammerprozesses ist die von Trautz [1]). Nach seiner Ansicht ist die Frage nach der Wirkungsweise der Stickoxyde in der Bleikammer vom physikalisch-chemischen Standpunkte noch offen. Er stellte ergänzende Versuche an und bespricht die bisherigen Erklärungen und ihre experimentelle Begründung kritisch. Die übliche Methode zur Analyse der Bleikammergase ist bezüglich der Stickstoffsäuren fehlerhaft, so daß man über die in der Kammer vorherrschende Art von Stickstoffoxyden keineswegs orientiert ist. Die Oxydation von SO_2 in rein wässeriger oder wässerig-schwefelsaurer Lösung geht ohne Katalysator außerordentlich langsam vor sich. Die Einwirkung von $SO_2 + O_2$ auf Lösungen von HNO_2, NO_2, NO, HNO_3 und Nitrosylschwefelsäure wird qualitativ beschrieben. Mit Salpetersäure als Katalysator treten, da sich eine Reihe von Reaktionen superponieren, sehr komplizierte Verhältnisse auf. Er untersuchte ausführlich die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Nitrosylschwefelsäure und Gemischen von Schwefelsäure und Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, da der Einfluß derselben auf die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure besonders groß ist. Die letztere zerfällt bei 25° mit Schwefelsäure-Wassergemischen beim Durchleiten eines indifferenten Gases um so rascher, je größer die Konzentration des Wassers ist, unter Entbindung von NO, dem um so mehr NO_2 beigemischt ist, je geringer die Konzentration des Wassers und je höher die der Schwefelsäure ist. Daneben entsteht Wasser und um so weniger Salpetersäure, je geringer die Konzentration des Wassers ist. Verdünnte Lösungen (etwa $^1/_2$ Mol. H_2SO_4) scheinen nur übersättigte Stickoxydlösungen zu sein, während sich in konzentrierteren Lösungen die chemischen Vorgänge der Hydrolyse merklich über die reine Übersättigung überlagern. Die Einwirkung von Stickoxyd auf Gemische von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser wurde in einem sinnreich konstruierten Apparate untersucht, dessen Konstruktion ausführlich beschrieben wird, wie auch die Analysen- und Berechnungsmethoden. Zur beweglichen Verbindung

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 513—610; Ausg. in Chem. Centralbl. 1904, **1**, 1301.

von Glasgefäßen in Fällen, wo Kautschuk ausgeschlossen ist, empfiehlt Trautz Spiralglasfedern, die auf Biegung, besonders senkrecht zur Achse, weitgehend beansprucht werden können, ebenso auf Torsion. Er beschreibt die heftige Wirkung des NO_2 auf die Atmungsorgane. Die Absorption des NO vollzieht sich mit und ohne Schwefelsäure unmeßbar rasch; die Resultate lassen sich nicht theoretisch nach dem Massenwirkungsgesetze behandeln, wegen der zu hohen Konzentration und der unbekannten Dissoziation der Lösungen. NO bildet mit $HNO_3 + H_2O + H_2SO_4$ Nitrosylschwefelsäure und NO_2; der Partialdruck des letzteren wächst mit steigender Konzentration der Schwefelsäure bis zu einem Maximum, und hat bei sehr hoher Konzentration der Schwefelsäure (93 Proz.) keinen merklichen Wert mehr. Bei dieser Konzentration entsteht auch Stickstoffdisulfosäure, $NO(HSO_3)_2$, neben der Nitrosylschwefelsäure. Die Konzentration der $NO(HSO_3)_2$ nimmt annähernd umgekehrt proportional der Konzentration von NO_2 zu. Bis zu 52 Proz. H_2SO_4 ist der Prozeß bei allen Temperaturen zwischen 22° und 82° rasch umkehrbar; auch in 55proz. Schwefelsäure bei 82°. Die Konzentration des NO und HNO_2 nimmt mit steigender Temperatur sehr stark ab; mit wechselndem Schwefelsäuregehalt verändern sich ihre Konzentrationen in komplizierter, wechselnder Weise. Druckerhöhung begünstigt die Bildung von NO_2 auf Kosten des NO.

Die oben erwähnte Stickoxyddisulfosäure wurde von Trautz eingehend untersucht und die bisherige Literatur zusammengestellt. SO_2 wirkt auch in 95proz. Schwefelsäure auf Nitrosylschwefelsäure ein, namentlich in der Wärme. Bei Zusatz von Wasser zu der Säure entsteht je nach der Menge von Wasser, Schwefelsäure und überschüssigem SO_2: SO_2, $SO_2 + NO$, NO allein, NO und NO_2, $NO + NO_2 + N_2O$. Die Reaktion

$$NO(SO_3H_2) + 2\,NO_2SO_3H + 2H_2O = 3NO + 4\,H_2SO_4$$

kann in der Bleikammer eine Rolle spielen. Sie tritt bei den in der Kammer vorhandenen Bedingungen der Temperatur und Konzentration am raschesten ein. Zusammen mit der sie vorbereitenden Reaktion:

$$2NO_2.SO_3H + 3SO_2 + 2H_2O = 2NO(SO_3H) + H_2SO_4$$

und der dritten Reaktion: $2NO + O_2 = 2NO_2$ scheint sie Trautz wahrscheinlicher zu sein, als die direkte Reaktion oder die Reaktion der Hydrolysierungsprodukte der Nitrosylschwefelsäure. Die letztere ist nicht die produktivste Reaktion des Systems, da sie im Gloverturm kaum eintreten kann. Dort wird die größte Menge der Schwefelsäure auf anderem Wege erzeugt. Raschigs Theorie läßt aus möglichst wenig Eigentümlichkeiten der in Rede stehenden Stoffe möglichst viele der nachweislich eintretenden Reaktionen ableiten; nur ist gerade ihre wichtigste Reaktion noch nicht als unter Bleikammerbedingungen eintretend nachgewiesen. — Infolge der unmeßbar großen Geschwindigkeiten der Reaktionen bleibt die Frage nach denen, die in der Bleikammer die größte Rolle spielen, offen; wahrscheinlich treten dort noch unbekannte Reaktionen auf, da die Zahl der möglichen Kondensationsprodukte sehr groß ist. Einige oder alle der folgenden Reaktionen treten in der Kammer auf:

1. $NO + NO_2 + H_2O = 2NO.OH$,
2. $2NO.OH + 2HSO_3H = 2NO.SO_3H + 2H_2O$
   $= NO(SO_3H)_2 + NO + 2H_2O$,
3. $NO(SO_3H)_2 + 2NO.OH = 3NO + 2H_2SO_4$,

4. $2NO + O + 2H_2SO_4 = 2ONO.SO_3H + H_2O$,
5. $2ONO.SO_3H + 2H_2O + NO(SO_3H)_2 = 4H_2SO_4 + 3NO$,
6. $NO_2.SO_3H + H_2O = NO_2H + H_2SO_4$.

Divers [1]) sucht die Anschauungen von Lunge und Raschig zu vereinigen, indem er sie mit einigen Zusätzen zu Teilen einer umfassenderen Theorie macht, nach der die Entstehung der Schwefelsäure in der Bleikammer Folge einer Wechselwirkung zwischen den Gasen und den flüssigen Nebelteilchen ist, hervorgebracht durch die augenblickliche Vermittelung der beiden Katalysatoren: Nitrososulfonsäure und Nitrosylschwefelsäure, $ON.SO_3H$ und $ON.O.SO_3H$. Die flüssigen Nebelteilchen, die aus einer Lösung von Nitrososchwefelsäure in starker Schwefelsäure bestehen, absorbieren fortwährend SO_2 und Sauerstoff, die durch die katalytische Wirkung der Nitrosylschwefelsäure sofort nach der Absorption in Schwefelsäure umgewandelt werden. Bei normalem Fortgange des Prozesses wird Wasser in solcher Menge aufgenommen, daß eine beginnende Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure eintritt. 2 Mol. SO_2 und 1 Mol. O_2 werden gleichzeitig absorbiert, da sie zwischen sich in einem Augenblicke das Radikal des Katalysators, Nitrosyl, in Form von Nitrosylschwefelsäure und im nächsten Augenblicke in Form von Nitrososulfonsäure vorfinden. Oder, wenn man von der Herbeiziehung des Radikals Nitrosyl absehen will, aber sich erinnert, daß die bekannte Substanz Stickoxyd, dieselbe Formel NO hat, so wird man die Nitrosylschwefelsäure und Nitrososulfonsäure als abwechselnd funktionierende Katalysatoren ansehen können.

In seinem ersten Aufsatze von 1904 [2]) verteidigt Raschig hauptsächlich seine früher veröffentlichten Ansichten gegen die Einwürfe von Divers. Er führt Gründe dafür an, daß freie schweflige und salpetrige Säure sich fast ausschließlich in molekularen Verhältnissen zur Bildung von Dihydroxylaminsulfonsäure, $(HO)NSO_3H$, oder Nitrososulfosäure, $ON.SO_3H$, was auf dasselbe herauskommt, vereinigen. Nur ein sehr großer Überschuß von SO_2 führt zur Bildung des zweiten Stadiums, $HON(SO_3H)_2$, oder des dritten Stadiums, $N(SO_3H)_3$. Er arbeitete besonders an der Frage, in welcher Art die primär gebildete Nitrososulfosäure zersetzt wird. Stickoxydul tritt erst beim Erhitzen auf, aber es geschieht eine Bildung von Nitroxyl, O=N–H, das sich beim Kochen vollständig in N_2O und H_2O spaltet. Freies Nitrosyl wirkt überhaupt kaum auf salpetrige Säure in wässeriger Lösung ein, mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure. Aber das Produkt der Kondensation von salpetriger Säure mit SO_2, das an sich nur eine geringe Reaktion auf weitere salpetrige Säure zeigt, benimmt sich ganz verschieden hiervon beim Zusatz von Schwefelsäure, wobei eine ebenso starke Reaktion wie in der Bleikammer eintritt. Durch die Wirkung von Luftsauerstoff wird sofort salpetrige Säure regeneriert, so daß große Mengen von SO_2 oxydiert werden. Man kann den Bleikammerprozeß durch folgende Gleichungen erklären:

1. $ON.OH + SO_2 = ON.SO_2.OH$,
2. $ON.SO_2.OH + ON.OH = 2NO + HO.SO_2.OH$,
3. $2NO + O + H_2O = 2HO.NO$.

Lunge [3]) wirft gegen Raschigs Theorie ein, daß sie die Bildung großer Mengen von Stickoxydul in den Bleikammern involviert, was doch notorisch

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, S. 1178 ff. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1390 ff. — [3]) Ebend., S. 1659 ff.

nicht eintritt. Raschig, sagt er, verbreitet sich ausführlich über die von ihm angenommene, aber noch heute nicht in greifbarer Form erhaltene Nitrososulfosäure und viele andere angeblich intermediär entstehende Verbindungen, von denen keine einzige in einer Bleikammer beobachtet worden ist, aber erwähnt weder in seiner langen Abhandlung noch in seinem mündlichen Vortrag auch nur ein einzigesmal jene beiden Stickstoffverbindungen, die in jeder Bleikammer massenhaft auftreten und ihr erst das eigentümliche Gepräge aufdrücken, nämlich das Stickstoffperoxyd, NO_2, und die Nitrosylschwefelsäure, $ONO.SO_2.OH$. Wenn Raschigs Theorie richtig wäre, so würden ja diese beiden Verbindungen nicht nur unwesentliche Nebenprodukte im Kammerprozesse sein, sondern sie müßten durch Beanspruchung des Stickstoffs in anderer als der gewünschten Richtung gewaltigen Schaden anrichten. Der Grundfehler seiner Theorie ist, daß er die erste Forderung des Massenwirkungsgesetzes außer Augen läßt, indem sie bei der Einwirkung von SO_2 auf salpetrige Säure die gleichzeitige Anwesenheit eines enormen Überschusses von Luftsauerstoff vernachlässigt. Dieser Überschuß muß selbst die zeitweilige Bildung von Nitrososulfosäure verhindern, während er zur Bildung von Nitrososchwefelsäure führt. Raschigs dritte Gleichung: $2NO + O + H_2O = 2HO.NO$ ist falsch, denn, wie alle Chemiker wissen, setzt sich NO mit überschüssigem Sauerstoff und Wasser quantitativ in Salpetersäure um. Nur in Gegenwart von und in direkter Berührung mit einer genügenden Menge von konzentrierter Schwefelsäure geht die Oxydation des NO nicht weiter als bis zum Nitrosozustande, aber das paßt erst recht nicht zu Raschigs Theorie, denn hierbei entsteht nie freie salpetrige Säure, wie es jene Theorie unbedingt erheischt, sondern immer wieder und zwar quantitativ Nitrosylschwefelsäure, deren Existenz doch nicht durch Totschweigen aufgehoben werden kann.

Engler und Weissberg[1]) erklären die Salpetersäure für einen „Autoxydator", der die Reaktion in den Bleikammern gleichzeitig auf zwei Wegen zustande bringt, nämlich:

a) Direkt durch sich selbst:

$$2NO + O_2 \longrightarrow N_2O_4;\ N_2O_4 + SO_3H_2 \longrightarrow \underset{\text{Nitrosylschwefelsäure}}{ON.O.SO_3H} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{ON.OH}$$

b) Indirekt, in Gegenwart eines feinen Staubes von Schwefelsäure:

$$2NO + 2SO_4H_2 + O_2 \longrightarrow 2ON.OSO_3H + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_3 + H_2SO_4 + H_2O.$$

In beiden Fällen wird die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den „Akzeptor", nämlich die schweflige Säure, abgegeben, nach allgemeinem Schema für derartige Halbwegsverbindungen von molekularem Sauerstoff:

a) Direkt:

Autoxydator		Peroxyd	+	Akzeptor				
A	$+ O_2 \longrightarrow$	AO_2		B	$\longrightarrow$	AO	+	BO
Stickoxyd	$\longrightarrow$	Stickstoffperoxyd		Schweflige Säure		Salpetrige Säure		Nitrosylschwefelsäure

b) Indirekt:

Wasserstoff	$\longrightarrow$	Wasserstoffsuperoxyd	Schweflige Säure	Nitrosylschwefelsäure	Schwefelsäure

[1]) Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation 1904, S. 157 ff.

Die Wirkung in den Bleikammern wird zu einer kontinuierlichen durch die spezifische Eigenschaft der Nitrosylschwefelsäure, d. i. der salpetrigen Säure, unter den in den Kammern vorhandenen Bedingungen die Wiederbildung des Autoxydators, des Stickoxyds, zu veranlassen. Das gleichzeitig gebildete Stickstoffperoxyd wird gleichzeitig zersetzt und reduziert. — Nach Engler und Weissbergs Ausspruch stimmen ihre Ansichten im ganzen mit denen von Lunge überein, wonach salpetrige Säure in Form von Nitrosylschwefelsäure die Rolle eines Katalysators und Sauerstoffüberträgers spielt, aber dies ist nur eine Folge der besonderen in den Bleikammern vorhandenen Bedingungen, wo ein energischer Autoxydator, NO, zusammen mit einem Überschusse von Sauerstoff, auf einen begierigen Akzeptor, schweflige Säure, unter Bildung einer unter diesen Umständen stabilen Verbindung, nämlich salpetriger Säure in Form von Nitrosylschwefelsäure, einwirkt.

Der nächste Aufsatz ist wieder von Raschig[1]). Er glaubt nicht an das massenhafte Vorkommen von Stickstoffperoxyd und Nitrosylschwefelsäure in den Bleikammern, noch daran, daß diese Verbindung für die Bildung von Schwefelsäure notwendig und ein notwendiges Zwischenprodukt sei. Höchstens könne man sie als ein konstant auftretendes Nebenprodukt ansehen. Er vermißt den Nachweis für die Behauptung, daß die bis zu 0,03 Proz. N_2O_3 enthaltende Kammersäure dieses N_2O_3 in der Form von Nitrosylschwefelsäure enthalte, und nicht einfach eine Lösung von N_2O_3 in Schwefelsäure sei. Das Auftreten von Ammoniak in den Kammern sei nur auf Grund seiner Theorie über die Bildung von Nitrososulfosäure zu erklären, die er für sicher hält, obwohl sie noch nie im freien Zustande erhalten worden ist. Er glaubt an die Bildung von wirklichem N_2O_3 aus NO, während Lunge in den Kammern nur ein mechanisches Gemisch von NO und NO_2 annimmt, das sich gegenüber alkalischen und sauren Reagenzien wie N_2O_3 verhält. Als Beleg für seine Anschauungen führt er Versuche an, bei denen NO mit überschüssiger atmosphärischer Luft gemischt und das Gemenge sofort durch $^1/_{10}$ n-Natronlösung geführt wurde, die sofort zurücktitriert und durch Kaliumpermanganat oxydiert wurde. Einige Sekunden nach der Mischung der Gase enthielt das Gemisch nur N_2O_3; 15 Minuten später fast ausschließlich NO_2. Das NO wird demnach durch überschüssigen Sauerstoff augenblicklich zu N_2O_3, und dieses nur langsam weiter zu NO_2 oxydiert. Weitere Versuche mit seiner „Bleikammer im Wasserglase" sollten bestätigen, daß sich zuerst reines N_2O_3 bildet und erst später Gemische mit HNO_3 entstehen, aber nie über das Verhältnis 1 : 1 hinaus. Unter Bleikammerverhältnissen müsse jede andere Gleichung als $2NO + O = N_2O_3$ als falsch erscheinen; NO und N_2O_3 seien die einzigen normal in der Kammer vorkommenden Oxyde; nur in den allerletzten Teilen der Kammer, wo die Reaktion schon erlahmt sei und wo sich einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure bilden, entstehe auch eine geringe Menge NO_2 als ein Zeichen von „Altersschwäche".

In seiner Antwort[2]) bezieht sich Lunge auf die oben, S. 1006 f., erwähnte wertvolle Abhandlung von Trautz, in der die Nitrosylschwefelsäure eine Hauptrolle spielt, während die ganz hypothetische Nitrososulfonsäure beiseite

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1777 ff. — [2]) Ebend. 1905, S. 60 ff.

gelassen wird. Auch Raschigs „Bleikammer im Wasserglase" liefert nicht den geringsten Beweis für auch nur vorübergehende Bildung der angeblichen Nitrososulfonsäure, geschweige denn einen Beweis für deren Bildung unter den Bedingungen einer wirklichen Bleikammer. Die Reduktion von salpetrigsauren Salzen durch schwefligsaure Salze zu Ammoniak ist eine altbekannte Reaktion bei der Fabrikation von kaustischer Soda, und daher kann das gelegentliche Auftreten von Spuren von NH_3 in einer Bleikammer nicht die ihm von Raschig zugeschriebene Wichtigkeit besitzen; wenn seine Theorie richtig wäre, so müßten sich in den Kammern beträchtliche Mengen von NH_3, als dem Endpunkte seiner Reaktionskette, vorfinden. Auch die Abwesenheit von N_2O in den Kammern spricht gegen Raschigs Theorie. In bezug auf die Nitrosylschwefelsäure, deren Vorhandensein in den Kammern von Raschig geleugnet wird, führt Lunge Zahlen an, aus denen erhellt, daß in der Kammer, an der seine Analysen angestellt wurden, die Säure 0,24 Proz. Nitrosylschwefelsäure enthielt, d. h. auf die darin enthaltene Gesamtsäure 2900 kg jener Verbindung. Lunge habe schon vor einiger Zeit die Ansicht zurückgezogen, daß merkliche Mengen von freiem N_2O_3 in den Kammern vorhanden seien. Raschigs letzte Versuche werden dadurch wertlos, daß er als Absorptionsmittel für die Gase verdünnte Ätznatronlösung verwendete; solche verdünnte Lösungen wirken im wesentlichen gleich Wasser und zeigen dieselben Unregelmäßigkeiten in der Absorption der Stickstoffoxyde. Raschigs Behauptung, daß nur die Hälfte des NO in HNO_3 übergehe, wird dadurch wertlos, daß er einen so großen Überschuß von Wasser anwendete, und überhaupt unter Bedingungen arbeitete, die von denen der Bleikammern ganz und gar verschieden waren. Die Bildung geringer Spuren von freiem N_2O_3 in den Kammern ist durchaus möglich, aber das ist doch etwas ganz anderes als Raschigs Behauptung, wonach N_2O_3 das einzige dort entstehende Produkt sei. Seine Ansicht, wonach der Luftsauerstoff infolge der Verdünnung mit Stickstoff sich gegenüber NO ganz anders als reiner Sauerstoff verhalte, wird durch die von Lunge mit Berl darüber angestellten Versuche widerlegt.

Die nächste Abhandlung Raschigs[1]) wird von ihm selbst wie folgt resumiert. 1. Stickstoff geht beim Zusammentreffen mit Sauerstoff schnell in Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, über, und dieses oxydiert sich langsam weiter zu Stickstoffperoxyd, NO_2 bzw. N_2O_4. Die beiden Reaktionszeiten verhalten sich zueinander etwa wie 1 : 100. — 2. In der sauerstoffarmen Luft der Bleikammer gebraucht das NO schon für die Oxydation bis N_2O_3 eine Zeit von etwa drei Sekunden; zur Weiteroxydation bis N_2O_4 würden demnach rund fünf Minuten nötig sein. Da es unwahrscheinlich ist, daß in der Bleikammer Molekel von N_2O_3 und SO_2 so selten zusammentreffen sollten, daß die ersteren Zeit zur Weiteroxydation zu N_2O_4 gewönnen, so muß man annehmen, daß dasjenige Stickstoffoxyd, welches in der Bleikammer mit SO_2 reagiert, das Trioxyd, N_2O_3, ist. — 3. Zum selben Schluß kommt man, wenn man beobachtet, wie sich N_2O_4 und N_2O_3 bei Gegenwart von Wasser zu SO_2 verhalten. N_2O_4 wirkt gar nicht darauf ein, sondern löst sich zu HNO_3 und HNO_2 auf, von denen nur letztere mit SO_2 in Reaktion tritt. N_2O_3 dagegen tritt direkt mit schwefliger Säure zusammen. Man kann daher mit Hilfe von 1 Mol. N_2O_3 mehr schweflige Säure in Schwefelsäure überführen,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1281—1323.

als durch 1 Mol. des sauerstoffreicheren N_2O_4. — 4. N_2O_3 oder ihm nahestehende nitrose Gase lösen sich leicht und fehlerlos in starker Schwefelsäure auf, aus deren Analyse man demnach mit Sicherheit auf ihre Zusammensetzung schließen kann. Von Natronlauge dagegen wird N_2O_3 nicht so leicht aufgenommen, ebenso schlecht auch von Wasser, und beim Lösen entsteht kein reines Nitrit bzw. nicht ausschließlich salpetrige Säure, sondern ein Teil des N_2O_3 spaltet sich dabei in NO und NO_2, von denen ersteres unabsorbiert entweicht, letzteres sich zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat löst. Der so entstehende Fehler in der Analyse beträgt bei reinem N_2O_3 15 bis 20 Proz., fällt aber bei Anwesenheit von verdünnenden Gasen bis auf 5 Proz. — 5. Dagegen lösen sich N_2O_4 oder ihm nahestehende nitrose Gase in Natronlauge leicht und glatt zu einem molekularen Gemisch von Nitrit und Nitrat, und ihre Zusammensetzung kann durch Analyse dieses Gemisches genau ermittelt werden. Schwer und unter Zersetzung löst sich N_2O_4 in Schwefelsäure. Dabei wird etwas Sauerstoff abgespalten, aber außerdem treten auch Stickstoffverluste ein. — 6. Die beim Lösen von N_2O_3 in Schwefelsäure entstehende Verbindung, von alters her unter dem Namen der Bleikammerkristalle bekannt, hat nicht die Konstitution einer Nitrosylschwefelsäure, $O{=}N{-}O{-}SO_2{-}OH$, wie man jetzt ziemlich allgemein annimmt, sondern sie ist Nitrosulfosäure, $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!\gg\!N{-}SO_2{-}OH$. Sie enthält also Schwefel an Stickstoff gebunden und gehört in die Klasse der Schwefelstickstoffsäuren. — 7. Bei Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Nitrosulfosäure tritt ein Atom Wasserstoff in dieselbe ein und es entsteht die Nitrosisulfosäure, $O{=}N{<}\begin{matrix}OH\\SO_2{-}OH\end{matrix}$. Sie ist in konzentrierter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löslich; in schwächeren Schwefelsäuren zeigt sie eine geringfügige Rotfärbung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen Kupfersulfatlösung in ein lebhaftes Violett übergeht. Nitrosisulfosäure ist außerordentlich zersetzlich und spaltet sich dabei in NO und H_2SO_4. Auf ihrer Bildung und Zersetzung beruht die Stickstoffbestimmung im Lungeschen Nitrometer. — 8. Die Nitrosisulfosäure geht mit Kupfer und Eisen Verbindungen ein, die eine etwas höhere Beständigkeit besitzen. Im Gegensatze zur freien Nitrosisulfosäure spalten diese Salze beim Schütteln der Lösung in starker Schwefelsäure kein NO ab. In kupfer- und eisenhaltigen Substanzen kann man daher den Stickstoff mittels des Nitrometers nicht bestimmen. — 9. Nitrosisulfosäure entsteht auch, wenn schweflige Säure mit Nitrosulfosäure zusammenkommt, doch nur, wenn diese sich vorher hat in salpetrige Säure und Schwefelsäure spalten können. Ihre Bildung beruht also hier nicht auf einer Reduktion der Nitrosulfosäure, sondern darauf, daß die primär aus einem Molekel salpetriger Säure und aus einem Molekel schwefliger Säure gebildete Nitrososulfosäure, $ONSO_3H$, sich sofort mit einem zweiten Molekel salpetriger Säure zu Stickoxyd und Nitrosisulfosäure umsetzt. — 10. Auf genau dieselbe Weise entsteht im Gloverturm aus Nitrosulfosäure zuerst Salpetersäure, dann Nitroso- und Nitrosisulfosäure und schließlich Stickoxyd und Schwefelsäure. Das Stickoxyd oxydiert sich wieder zu salpetriger Säure, welche erneut mit schwefliger Säure zusammentritt, um als Endprodukt wiederum Stickoxyd und Schwefelsäure zu liefern usw. — 11. In der Bleikammer setzt sich dieser selbe Kreislauf fort. Der Kammerprozeß, wie auch die Schwefelsäure-

bildung im Gloverturm findet daher in folgenden vier Gleichungen seinen Ausdruck:

1. $ON.OH + SO_2 = ON.SO_2.OH$,
2. $ON.SO_2.OH + ON.OH = NO + ON{<}^{OH}_{SO_2.OH}$,
3. $ON{<}^{OH}_{SO_2.OH} = NO + H_2SO_4$,
4. $2NO + O + H_2O = 2ON.OH$.

Von diesen Reaktionen ist die erste umkehrbar. Ist sie einmal eingetreten, so folgt ihr die zweite sofort nach. Die dritte verläuft um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei Störungen des Kammerganges, namentlich wenn die Reaktionen 1 und 2 sich bis in den kalten Gay-Lussacraum festsetzen, kann sie ganz oder teilweise ausbleiben; dann fließt die Gay-Lussacsäure rot ab. Die vierte verlangt bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit von drei Sekunden, um vollständig zu verlaufen; bei der höheren Temperatur der Kammer verläuft sie vermutlich ein wenig schneller. — 12. Die ganze Theorie stimmt im wesentlichen mit dem überein, was ich (Raschig) vor 18 Jahren aufgestellt und vor 4 Jahren frisch begründet habe. Der einzige Unterschied besteht darin, daß meine frühere Gleichung 2, der ich selbst noch eine gewisse Unsicherheit beimessen mußte, nunmehr in zwei Einzelgleichungen aufgelöst ist, von denen jede für sich als richtig bewiesen wurde.

Zu Nr. 1 dieser Aufstellung mache ich (Lunge) folgende Bemerkung. Raschig gibt selbst auf S. 1298 seines Aufsatzes zu, daß die betreffende Behauptung die Ungültigkeit des Avogadroschen Gesetzes zur Folge hat, und er ist kühn genug, dort zu sagen: „Ramsay und Cundall zogen“ (aus dem Nichteintreten einer Kontraktion bei der Mischung von NO_2 und O) „den Schluß, daß eine derartige Vereinigung“ (zu N_2O_3) „nicht eintritt. Ich habe oben nachgewiesen, daß sie doch eintritt. Also ist Avogadros Hypothese falsch.“ (Auch im Original im Sperrdruck.) — Hiernach müssen wir die Aufmerksamkeit der Fachgenossen darauf lenken, daß infolge des obigen diejenigen, welche den Ansichten von Raschig beistimmen, dadurch genötigt sind, die Richtigkeit des Gesetzes von Avogadro zu leugnen, das doch bis heute als einer der Grundpfeiler der neueren Chemie gilt!

Zu Nr. 7 bemerke ich, daß Raschigs Formel für seine „Nitrosisulfosäure“ die Annahme von vierwertigem Stickstoff bedingt!

Im 42. Berichte der englischen Alkaliinspektoren (für 1905), S. 19 wird bei der Erwähnung von Raschigs Arbeit festgestellt, daß in Großbritannien die Erfahrung allgemein gemacht worden ist, daß man in der Praxis unmöglich eine Störung des Bleikammerprozesses vermeiden könne, wenn man in der letzten Kammer einen Überschuß von SO_2 habe; es sei sehr schwer, den Betrag eines derartigen Überschusses in den gewollten Grenzen zu erhalten, und daher treten dann notwendigerweise Verluste an SO_2 in den Austrittsgasen über die durch das Gesetz gestatteten hinaus auf. Das Ziel der erfahrensten Säurefabrikanten sei stets gewesen, einen derartigen Überschuß von SO_2 zu vermeiden, soweit es sich mit der Absicht vertrüge, die Bleiwandung der letzten Kammer gegen den Angriff durch Salpetersäure zu schützen, die bei Abwesenheit von SO_2 als Reaktionsprodukt auftritt.

Die S. 1011 f. besprochene Veröffentlichung Raschigs veranlaßte mich, diesesmal zusammen mit Berl, diesen Gegenstand nochmals aufzu-

nehmen. Die Resultate unserer Arbeit[1]) seien nunmehr in kurzer Form mitgeteilt. Zuerst stellten wir eine ausgedehnte Experimentaluntersuchung über das Verhalten der Stickstoffoxyde an, um festzustellen, ob Raschigs Einwürfe gegen Lunges analytische Methoden für diese Oxyde begründet seien oder nicht. Flüssiges Stickstoffperoxyd wurde im Zustande absoluter Reinheit dargestellt und in einem eigens konstruierten Apparate in Berührung einerseits mit konzentrierter Schwefelsäure, andererseits mit $^1/_{10}$ n-Natronlösung gebracht. Unsere zahlreichen und höchst sorgfältig angestellten Versuche standen in vollständiger Übereinstimmung mit meinen früheren Angaben; sowohl flüssiges als gasförmiges, mit Luft oder Sauerstoff verdünntes Stickstoffperoxyd geben bei der Absorption in Schwefelsäure absolut richtige analytische Resultate, wenn man diese Schwefelsäurelösung einerseits im Nitrometer auf Gesamtstickstoff und andererseits auf den Oxydationsgrad durch Titrierung mit Kaliumpermanganat untersucht, unter Berücksichtigung des neben dem N_2O_4 vorhandenen Wassers. Im Gegensatz zu Raschigs Behauptung über die Langsamkeit der Absorption von N_2O_4 in konzentrierter Schwefelsäure (die auf teilweise anfechtbare Versuche gegründet war), fanden wir die Geschwindigkeit dieser Absorption unmeßbar groß. Wir mußten, um mit Sicherheit jeden Irrtum zu vermeiden, für diese Versuche besondere Apparate konstruieren. Wir wiesen auch auf einige wichtige Fehlerquellen bei Raschigs Versuchen hin. Ganz entschieden widerlegen konnten wir Raschigs Behauptung über die Abspaltung von Sauerstoff bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Stickstoffperoxyd, die nach ihm zu der Bildung von freiem Stickstoff und Stickoxydul, beide natürlich für die Praxis wertlos, in merklichen Mengen führe, womit auch Raschigs Folgerungen über die technische Seite der Absorption von salpetrigen Gasen als wertlos dargelegt wurden. — Wir gingen dann dazu über, die Bildung von Stickstofftrioxyd, N_2O_3, und dessen Existenz im Gaszustande zu erörtern. Wir deuteten darauf hin, wie monströs Raschigs Versuch ist, die physikalischen Beweise für die Spaltung von N_2O_3 in NO und NO_2 beiseite zu fegen und seine Behauptung, daß NO und O sich zu N_2O_3 verbinden, mit den kühnen Worten zu verteidigen: „Also ist Avogadros Hypothese falsch.“ Das bedeutet die Abgrabung eines der Hauptpfeiler unseres Lehrgebäudes der Physik und Chemie und involviert auch die Verwerfung der kinetischen Gastheorie und der modernen Dissoziationstheorie, und ist absolut unvereinbar mit den Arbeiten aller der zahlreichen in diesem Felde arbeitenden Forscher. Eine derartige monströse Behauptung ist um so weniger entschuldbar, nachdem wir Raschigs auf irrigen Analysenmethoden aufgebaute Argumente zu Fall gebracht haben.

Ich muß den Leser auf die Originalarbeit von Lunge und Berl verweisen und gebe hier nur die am Schlusse unserer Arbeit aufgestellte Zusammenfassung ihrer Ergebnisse.

1. Flüssiges Stickstoffperoxyd sowie auch das bei dessen Vergasung auftretende Gemisch von NO_2 und N_2O_4 geben bei der Absorption durch konzentrierte Schwefelsäure unter Anwendung eines leistungsfähigen Absorptionsapparates unter allen Umständen, auch bei Anwesenheit großer Mengen von verdünnenden Gasen, wie Luft, reiner Sauerstoff oder reiner Stickstoff,

[1]) Lunge u. Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 807—819, 857—869, 881—894.

richtige Analysenresultate. Die dem entgegenstehenden Versuche von Raschig müssen auf Irrtum beruhen.

Bei der Absorption dieses Körpers in konzentrierter Schwefelsäure tritt auch ganz das zu erwartende Verhältnis des Sauerstoffgehaltes zum Stickstoffgehalte auf, wie es durch die Spaltung des Peroxyds in gleiche Teile einer Nitrosoverbindung (SO_5NH) und einer Nitroverbindung (HNO_3), sich ergeben muß.

2. Verdünnte Natronlauge gibt für Stickstoffperoxyd, wenn es darin im flüssigen Zustande oder als Gas, verdünnt durch ein inertes Gas (Stickstoff), aufgelöst wird, ebenfalls richtige Resultate, sowohl in bezug auf die Gesamtabsorption als auch auf das zu erwartende Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat.

Wenn dagegen das gasförmige Stickstoffperoxyd gemengt mit Sauerstoff bzw. atmosphärischer Luft in verdünnte Natronlauge eintritt, so erfolgt eine teilweise Oxydation des Nitrits im Entstehungszustande zu Nitrat, und das Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat wird daher zugunsten des letzteren verschoben. Solche Gasgemenge dürfen also nicht durch Einleiten in verdünnte Natronlauge analysiert werden, wie es Raschig für richtig hält. Diese rasche Einwirkung des freien Sauerstoffs auf Natriumnitrit im Entstehungszustande, im Gegensatz zu einer äußerst langsamen Einwirkung auf fertiges Natriumnitrit, ist bisher noch nicht beachtet worden und hat vielleicht erhebliche Wichtigkeit für die Frage der Umsetzung von nitrosen Gasen in Salpetersäure oder Nitrate.

3. Gasgemische, welche neben Stickstoffperoxyd auch Stickoxyd enthalten bis zu dem molekularen Verhältnisse $NO + NO_2$, geben bei der Absorption in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls quantitativ richtige Resultate. Vermutlich erfolgt im ersten Augenblick die Lösung des Peroxyds zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure; letztere wird aber im Entstehungszustande momentan durch das NO ebenfalls zu SO_5NH reduziert, so daß kein Verlust an Stickstoffverbindungen entsteht, und daher ein Gemenge gleicher Molekel von NO und NO_2 ebenso wirkt, wie wenn N_2O_3 vorhanden wäre. Wenn mehr NO vorhanden ist als dem Verhältnisse $NO + NO_2$ entspricht, so wird dieser Überschuß natürlich unabsorbiert entweichen.

4. Gemenge der unter Nr. 3 erwähnten Art dürfen nicht durch Absorption in verdünnter Natronlauge analysiert werden, da hierbei ein Verlust in der Gesamtabsorption entsteht, und auch das Verhältnis zwischen Nitrit und Nitrat zugunsten des letzteren verschoben erscheint. Dieser Verlust und diese Verschiebung kommen daher, daß die Natronlauge zuerst ebenso wie die Schwefelsäure das Stickstoffperoxyd auflöst, wobei Nitrat und Nitrit entstehen, daß aber die reduzierende Wirkung des gleichzeitig vorhandenen NO auf das $NaNO_3$ selbst im Entstehungszustande viel zu langsam vor sich geht, um das $NaNO_3$ irgend vollständig zu $NaNO_2$ zu reduzieren, so daß also viel NO unabsorbiert entweicht. In diesem (und sicher auch in anderen Fällen) wirkt also ein Gemenge von gerade gleichen Molekeln NO und NO_2 nicht wie N_2O_3.

5. Die von Raschig behaupteten Verluste bei der Absorption von Stickstoffperoxyd durch konzentrierte Schwefelsäure, die er einer Spaltung in Stickoxydul oder Stickstoff und Ozon und verhältnismäßig geringer Lösungsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds in der Säure zuschreibt, treten bei

richtiger Manipulation gar nicht ein. Die Absorption geschieht vielmehr quantitativ, und der bei uns (gegenüber den von Raschig behaupteten 15 Proz.) beobachtete, bis auf 3 Proz. reduzierbare, scheinbare Verlust war durch die Wasseranziehung des sehr hygroskopischen flüssigen Peroxyds beim Auswägen experimentell zu belegen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffperoxyds, im Gegensatz zu Raschigs Behauptung, eine außerordentlich große ist, nicht nur in ganz konzentrierter, sondern auch in 80proz. Schwefelsäure.

Hierdurch werden natürlich Raschigs aus diesen irrigen Annahmen gefolgerten Spekulationen über die technische Seite dieser Absorptionsvorgänge hinfällig.

6. Die Anwendung von Kautschuk zu Stopfen oder Rohrverbindungen (ohne besonderen Schutz der letzteren) führt bei Berührung mit nitrosen Gasen zu ganz erheblichen Fehlern bei den Analysen, und es sind daher alle mit derartigen Apparaten angestellten Versuche unzuverlässig. Auf Stickoxyd hat dies, natürlich nur wenn nicht Sauerstoff sich damit mischen kann, keine Anwendung.

7. Wenn man Stickoxyd mit überschüssiger Luft und viel Wasser zusammenbringt, so tritt, im Gegensatz zu der Behauptung von Raschig, auch bei sofortigem Schütteln eine Bildung von Salpetersäure über den bei Lösung von NO_2 in Wasser entstehenden Betrag hinaus auf, vorzüglich infolge der Oxydation der wässerigen Lösung von salpetriger Säure durch Luftsauerstoff. Die von Raschig angenommene, an sich höchst unwahrscheinliche und von ihm selbst als „sehr merkwürdig“ (S. 1295) bezeichnete Wirkung des Wassers, das aus einem Gemenge von NO_2 und N_2O_3 (wenn dieses letztere überhaupt bestände) nur das erstere herauslösen soll, existiert nicht.

8. Die Oxydation des Stickoxyds führt direkt zum Peroxyd, ohne über die Zwischenstufe des N_2O_3 (Stickstofftrioxyds) zu gehen. Der von Raschig angenommene Knick in der Reaktionskurve an dem Punkte, wo nach ihm das NO sehr schnell in N_2O_3 übergegangen ist, das dann viel langsamer weiter in N_2O_4 übergeht, ist weder aus seinen eigenen Versuchen, noch aus den unseren zu ersehen. Vielmehr zeigt sich in allen Fällen, und zwar ganz ebenso bei Anwendung von reinem Sauerstoff, wie bei der von atmosphärischer Luft, eine stetige Kurve, ganz wie es die Reaktionskinetik bei einer einfachen Zeitreaktion: $2NO + O_2 = N_2O_4$ erwarten läßt. Es hat sich unzweideutig erwiesen, daß dieser Vorgang kein momentan verlaufender ist, sondern eine gewisse Zeit beansprucht, bis zu deren Ablauf neben Molekeln von N_2O_4 (NO_2) und überschüssigem Sauerstoff immer noch NO vorhanden ist. Die Reaktion $2NO + O_2 = N_2O_4$ ($2NO_2$) verläuft als trimolekulare.

9. Durch die unter Nr. 8 erwähnte Beweisführung ist der von Raschig angetretene Beweis für die anfängliche Bildung von N_2O_3 aus NO und Sauerstoff (gleichviel ob rein oder mit Stickstoff verdünnt) als unbedingt hinfällig erwiesen worden. Da, wie er selbst zugibt, ein sonstiger „chemischer“ Beweis für die Existenz von gasförmigem N_2O_3 nicht möglich ist, und da alle früheren, auf physikalische Beobachtungen gegründeten Arbeiten die Annahme der Existenz von N_2O_3 im gasförmigen Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen nur bis zu einem minimalen Betrage, bei 50° und darüber aber überhaupt gar nicht gestatten, so entfällt jede Berechtigung, gasförmiges

N_2O_3 in der Atmosphäre der Bleikammer anzunehmen und Theorien über den Kammerprozeß darauf zu basieren.

10. Durch den Beweis, daß Raschigs Argumente für die Existenz erheblicher Mengen von N_2O_3 im Gaszustande keinerlei Boden haben, ist gleichzeitig sein Angriff auf das Avogadrosche Gesetz abgeschlagen.

11. Raschigs Behauptung, daß man die Kammerkristalle, SO_5NH, als Nitrosulfonsäure, nicht als Nitrosylschwefelsäure ansehen müsse, ist für die Kristalle selbst unbeweisbar; für deren Lösung in Schwefelsäure aber ist jedenfalls die Nitrosylformel als die richtige anzusehen.

12. Die von Raschig in seinen Arbeiten von 1888, 1904 und 1905 entwickelte Theorie des Bleikammerprozesses ist nach wie vor unhaltbar, da sie erstens die überall und notwendig erfolgende Bildung der Nitrosylschwefelsäure vollkommen ignoriert; da sie zweitens als wesentliches Zwischenglied eine bisher noch nie auch nur spurenweise dargestellte Verbindung, die Nitrososulfosäure, einführt, durch deren Annahme nicht die mindeste Vereinfachung erfolgt; drittens, da aus dieser Theorie notwendigerweise die Entstehung erheblicher Mengen von Stickoxydul, Hydroxylamin und Ammoniak in den Kammern folgen würde, die aber nicht eintritt; viertens, da bei dieser Theorie eine fortwährende Bildung und Wirkung der salpetrigen Säure verlangt wird, die weder als solche, noch als Anhydrid in der Kammeratmosphäre anzunehmen ist.

Unter allen Umständen ist die Annahme der hypothetischen Nitrososulfonsäure völlig überflüssig, da die Sulfonitronsäure (s. unten Nr. 14) direkt aus SO_2, NO_2 und H_2O entsteht.

13. Die Nitrosylschwefelsäure wirkt als Sauerstoffüberträger, was sich am leichtesten im Nitrometer nachweisen läßt, aber natürlich auch auf andere Fälle angewendet werden muß, und in der unter Nr. 15 entwickelten Reihe von Reaktionen des Bleikammerprozesses zum Ausdrucke kommt.

14. Die schon von Trautz herangezogene blaue Verbindung SO_5NH_2, die oben mit dem Namen „Sulfonitronsäure" bezeichnet ist, und die auch von Raschig in seiner neuesten Arbeit (unter dem Namen Nitrosisulfonsäure) als Zwischenglied zwischen seiner hypothetischen Nitrososulfonsäure und der Schwefelsäure verwendet wird, bildet sich in der Tat, wenn auch nur vorübergehend, bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd oder von salpetriger Säure auf schweflige Säure, ebenso wie bei der Reduktion der Nitrosylschwefelsäure. Sie geht äußerst leicht in Nitrosylschwefelsäure über, sei es durch freien Sauerstoff oder durch Oxydation mittels NO_2 unter Abspaltung von NO. Die Nitrosylschwefelsäure ihrerseits geht dann entweder durch Hydrolyse in Schwefelsäure und salpetrige Säure über (die aber keinen Augenblick in der Kammer bestehen kann, indem sie sich sofort in H_2O, NO und NO_2 spaltet), oder aber sie reagiert, wie im Gloverturm, mit schwefliger Säure, wobei Schwefelsäure und wiederum Sulfonitronsäure entsteht, die, wie oben ausgeführt, der Oxydation durch freien Sauerstoff oder durch NO_2 unterliegt. Das aus letzterem entstehende NO geht natürlich durch den Luftsauerstoff wieder in NO_2 über. Daneben kann auch die im Nitrometer eintretende und in Raschigs letztem Aufsatze auch für die Bleikammer angenommene Spaltung der Sulfonitronsäure in NO und H_2SO_4 einhergehen.

15. Aus obigem geht hervor, daß die von Lunge 1885 aufgestellte Bleikammertheorie im wesentlichen ihre Gültigkeit behält, daß aber die Brutto-

gleichung: $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$, auf deren linker Seite zu viele Molekel als aufeinander reagierend angenommen werden, durch die Einschiebung der nachgewiesenen Zwischenstufe der Sulfonitronsäure in einfachere Gleichungen aufgelöst werden muß. Diese modifizierte Theorie wird durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt:

1. $SO_2 + NO_2 + H_2O = O{=}N{<}^{OH}_{SO_2OH}$

2. a) $O{=}N{<}^{OH}_{SO_2OH} + O = 2\,O{=}N{<}^{O}_{SO_2OH}$, Nitrosulfonsäure

$\downarrow$

$SO_2{<}^{OH}_{ONO}$, Nitrosylschwefelsäure.

b) $2SO_5NH_2 + NO_2 = 2SO_5NH + NO + H_2O$.

3. a) $2SO_2{<}^{OH}_{ONO} + H_2O = 2SO_2{<}^{OH}_{OH} + NO + NO_2$.

b) $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_5NH_2$,

c) $SO_5NH_2 = NO + H_2SO_4$,

4. $2NO + O_2 = N_2O_4$.

Die Reaktionen 1 und 2 [a) und b)] zeigen also die Bildung, erst der Sulfonitronsäure und dann die der Nitrosylschwefelsäure. Die Reaktionen 2a) und 2b) gehen parallel nebeneinander, je nachdem freier Sauerstoff oder NO_2 in der Gasmischung an einem bestimmten Orte vorwiegen. Ebenso gehen 3a) und 3b) nebeneinander: 3a) da, wo Wasser vorwiegt, 3b) da, wo weniger Wasser und mehr SO_2 vorhanden sind. 3b) geht dann in 3c) über, soweit nicht die Reaktion im Sinne von 2a) und 2b) eingetreten ist, welch letztere in der Kammer als vorwiegend angesehen werden kann, da eben O und NO_2 überall mit vorhanden sind. Alle unter Nr. 3 zusammengefaßten Reaktionen sind also solche, bei denen Schwefelsäure entsteht.

Zur leichteren Übersicht wollen wir diese Gleichungen nicht mit Strukturformeln, sondern mit Bruttoformeln ausführen:

1. $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_5NH_2$,
2. $2SO_5NH_2 + O = H_2O + 2SO_5NH$,
3. a) $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$,
   b) $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2SO_5NH_2$,
   c) $SO_5NH_2 = NO + H_2SO_4$,
4. $2NO + O_2 = N_2O_4$.

Ich schalte hier einen kurzen Bericht über eine zwischen mir und M. Neumann entstandene Kontroverse ein, die sich bald nach der Veröffentlichung der oben besprochenen Arbeit von Lunge und Berl entspann. Die betreffenden Veröffentlichungen sind die von Neumann[1]), Lunge[2]), Neumann[3]), Lunge[4]). In seinem ersten Aufsatze spricht Neumann seine wesentliche Übereinstimmung mit meiner Theorie des Bleikammerprozesses in ihrer früheren Form aus, von der er annimmt, daß sie in der soeben besprochenen Arbeit von Lunge und Berl wesentlich abgeändert worden sei. In meiner Antwort zeige ich, daß diese Annahme unbegründet ist, ebenso wie auch die anderen von Neumann gegen verschiedene meiner Angaben gemachten Einwürfe. In seinem zweiten Aufsatze hält Neumann seine Ansichten aufrecht,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1702—1708. — [2]) Ebend. 1906, S. 1931—1933. — [3]) Ebend. 1907, S. 264—267. — [4]) Ebend. 1907, S. 267—268.

worauf ich eine Schlußantwort gab. Es lohnt nicht, näher auf diese Kontroverse einzugehen, bei der die in Rede stehenden Fragen keine weitere Aufklärung erfahren haben. Ich möchte nur erwähnen, daß Neumann ein D. R.-P. Nr. 169729 genommen hat, worin er versucht, die Lungeschen Reaktionstürme (oben S. 693 ff.) mit anderen Türmen zu kombinieren, in denen die Reaktionen des Gloverturmes weiter ausgedehnt werden sollen. Ich muß es bei dieser kurzen Erwähnung bewenden lassen, da ich nicht herausfinden konnte, ob Neumanns System irgendwo im großen ausgeführt worden ist, obwohl ich einige Praktiker vom ersten Range danach befragt habe.

Bemerkungen und Erörterungen über die hier erwähnten neueren Verfahren von Erban und von Feigensohn in Chem.-Ztg. 1906, Nr. 71 und Österr. Chem.-Ztg. 1906, S. 238 und 277 werfen kein neues Licht auf diesen Gegenstand.

Littmann[1]) beschreibt zahlreiche Beobachtungen aus der Praxis des Bleikammerverfahrens, die, wie er selbst zugibt, wenig Neues für die mit diesem Gegenstande Vertrauten bieten. Hier wollen wir daraus nur anführen, daß er überall die Bildung von Nitrosylschwefelsäure wahrgenommen hat, aber er hält deren Auftreten, wenn es in übermäßigem Grade geschieht, für eher schädlich für den Kammerprozeß, abgesehen von dem Angriff auf das Kammerblei. Großen Wert legt er auf eine gleichmäßige Verteilung der Gase, damit die Kammeratmosphäre überall mit nitrosen Gasen versehen wird, und auf die Einführung der Gase von oben. Die Rolle der auf dem Kammerboden liegenden Säure ist ebenfalls von Wichtigkeit, da diese Säure die herabsinkende Nitrosylschwefelsäure denitrirt und die Salpetergase wieder in die Kammeratmosphäre zurückführt.

Le Blanc[2]) fand, daß die Anwendung von Natronlösung bei der Analyse von Salpetergasen häufig zu irrigen Resultaten führt, indem man mehr Nitrat im Verhältnis zum Nitrit findet, als in Wirklichkeit zugegen ist. Er zieht es vor, die Gase unter gehörigem Schütteln in starker Schwefelsäure zu absorbieren und nach Lunges Methoden zu analysieren. Ganz entschieden fand er, daß N_2O_3 nur in ganz geringen Mengen und temporär gebildet wird.

Nernst[3]) bestätigt, daß Alkalilösungen das NO_2 nicht augenblicklich absorbieren. Le Blanc zeigt weiter, daß bei Vermischung von NO und NO_2 ein Gleichgewicht: $NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$ eintritt, welches bei gewöhnlicher und höheren Temperaturen so weit nach der linken Seite dieser Formel verschoben ist, daß keine merklichen Mengen von N_2O_3 durch Beobachtung des Dampfdrucks nachgewiesen werden können. Nur bei weit niedrigeren Temperaturen, erheblich unterhalb des Verflüssigungspunktes von Stickstoffperoxyd, ist N_2O_3 stabil. Das eben erwähnte Gleichgewicht: $NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$, obwohl darin die Menge des N_2O_3 äußerst gering ist, verhält sich in chemischer Beziehung wie N_2O_3. (Dies ist durchaus in Übereinstimmung mit dem, was ich selbst durch alle diese Kontroversen hindurch behauptet habe!)

Die Kontroverse zwischen Raschig auf einer Seite und Lunge und Berl auf der anderen Seite wurde von Raschig in einem langen Aufsatze[4]) fortgeführt. Aus seinen Versuchen schließt er auf die Existenz mehrerer

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1177—1188. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 541 ff. — [3]) Ebend., S. 544. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 694—722.

bisher unbekannter Stickstoffoxyde, nämlich: Isostickstofftetroxyd (Oxystickstofftrioxyd), Isostickstoffpentoxyd, Stickstoffhexoxyd (Trioxystickstofftrioxyd), Stickstoffheptoxyd, Stickstoffisodioxyd, über welche wir auf das Original verweisen müssen, da bisher kein anderer Chemiker diese Körper beobachtet hat und die Rolle, die sie etwa im Kammerprozeß spielen könnten, wenn sie wirklich existierten, völlig unsicher ist. Raschig behauptet wiederum die Unrichtigkeit von Avogadros Gesetz. Er verbreitet sich außerdem über die Frage der Bildung von Nitrosulfonsäure (= Nitrosylschwefelsäure), die nach seiner Meinung in den Bleikammern nicht eintreten kann, so daß diese Verbindung nicht die Rolle eines Katalysators im Kammerprozeß spielen kann. Im Gegenteil hält er sie für schädlich für diesen Prozeß, in Übereinstimmung mit Littmann (s. oben) und hält wiederum seine Theorie über die Wirkung der salpetrigen Säure als des Katalysators im Kammerprozesse aufrecht. Auch versucht er, einige spezielle Einwürfe von Lunge und Berl gegen seine Angaben zu widerlegen.

Veranlaßt durch Raschigs eben erwähnten Aufsatz wiederholten Lunge und Berl[1]) ihre Arbeit in diesem Felde mit der größtmöglichen Sorgfalt und allen denkbaren Vorkehrungen gegen Irrtümer, insbesondere auch in bezug auf die Analysenmethoden für die verschiedenen Stickstoffoxyde. Raschig war insofern mit ihnen in Übereinstimmung, daß bei der Analyse von Verbindungen mit der empirischen Formel N_2O_3 (gleichviel ob dieser Körper als solcher, oder aber als ein Gemisch gleicher Mole von NO und NO_2 vorhanden ist) in Gegenwart von Sauerstoff das richtige Absorptionsmittel konzentrierte Schwefelsäure ist, während Natronlauge unrichtige Resultate ergibt; aber für die Bestimmung von Stickstoffperoxyd in Gegenwart von Sauerstoff hält Raschig an Natronlauge als dem einzig richtigen Absorptionsmittel fest, weil nach seiner Behauptung bei Schwefelsäure die Absorptionswirkungen nicht vollständig seien, vielmehr Verluste durch Abspaltung von N_2O, N und Ozon eintreten und andere Fehlerquellen bestehen.

Behufs Entscheidung dieser Frage stellten Lunge und Berl eine Anzahl von Versuchen mit größter Sorgfalt und unter Anwendung von eigens dazu konstruierten Apparaten an. Von vornherein stellten sie absolut reines und trockenes Stickstoffperoxyd her und unterwarfen dieses den verschiedenen Analysationsmethoden mit dem Ergebnis, daß ihre früheren Resultate in jeder Beziehung bestätigt und Raschigs Behauptungen vollständig widerlegt wurden. Eine andere Reihe von höchst sorgfältig durchgeführten Versuchen erwies unwiderleglich, daß die Wirkung von Sauerstoff auf NO direkt zur Bildung von Stickstoffperoxyd führt, wobei die Kurve einen vollkommen kontinuierlichen Lauf hat, der die Annahme einer intermediären Bildung von Stickstofftrioxyd unbedingt ausschließt. Endlich wiederholten sie auch ihre Experimentaluntersuchungen über die Reaktionen in der Bleikammer und fanden, daß bei der Arbeit mit vervollkommneten Apparaten und allen denkbaren Vorsichtsmaßregeln die Reaktionsgleichungen, die sie in ihrem letzten Aufsatze (oben S. 1014 ff.) für den Kammerprozeß aufgestellt hatten, nicht nur als wirklich auftretend nachgewiesen wurden, sondern daß sie auch fast quantitativ eintreten, wodurch aufs neue die Bildung der Nitrosylschwefelsäure und deren Zersetzung, mit dem Zwischenstadium der

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 794 ff. und 1713 ff.

Sulfonitronsäure, als die Hauptrolle im Kammerprozeß spielend erwiesen wurden.

Auf diesen Aufsatz machte Raschig eine kurze Erwiderung[1]), worin er behauptet, daß Lunge und Berl auf den größten Teil seiner Ausführungen nicht eingegangen seien; er hält alle seine Behauptungen über die Vorgänge in den Bleikammern aufrecht.

Eine endgültige Antwort auf Raschig machten Lunge und Berl[2]). Sie widerlegen Raschigs Behauptung, wonach sie auf viele von dessen Ausführungen nicht eingegangen seien, und weisen seine Anschuldigungen in jedem einzelnen Falle als grundlos nach. Nach ihrem Dafürhalten habe das chemische Publikum jetzt genug von bloßen Streitigkeiten in diesem Felde. Eine Wiedereröffnung der Diskussion sei erst an der Zeit, wenn mehr Arbeit darin getan wird, am besten von einer wirklich unparteiischen dritten Seite. — Hierauf hat Raschig in den inzwischen verflossenen Jahren keine Antwort gegeben und wir haben somit das Recht zu sagen, daß die Frage der Reaktionen in den Bleikammern da steht, wo Lunge und Berl sie gelassen haben, um so mehr, als Raschig bei seiner Bekämpfung der Theorien von Wentzki und von Jurisch im Jahre 1910 (s. unten) die Gelegenheit einer Antwort auf die von Lunge und Berl, wie eben erwähnt, ausgesprochenen Ansichten nicht ergriffen hat, und als er in seinem 1911 in London gehaltenen Vortrage ausdrücklich zugibt, daß die Wirkung des Sauerstoffs auf Stickoxyd nicht N_2O_3, sondern Stickstoffperoxyd ergibt.

H. B. und M. Baker[3]) behaupten, daß Stickstofftrioxyd im Gaszustande darstellbar sei, wenn jede Spur von Feuchtigkeit durch besondere Maßregeln vollständig ausgeschlossen werde (wovon ja selbstverständlich in den Bleikammern das direkte Gegenteil der Fall ist).

Mandl und Russ[4]) fanden, daß die Verbindung von NO mit Sauerstoff zu verschiedenen Ergebnissen führt, je nach dem Ursprunge des verwendeten Sauerstoffs, und daß sie nicht immer zu reinem NO_2 führt. Sie geben zu, daß ihre Versuche nicht genügend für eine wirkliche Lösung der Frage seien; vielleicht kämen hier Katalysatoren in Betracht.

Im Widerspruche gegen ihre Arbeit zeigt Holwech[5]), der unter der Leitung von Professor Haber arbeitete, daß ein Gemisch von 2 Vol. NO und 1 Vol. Sauerstoff verschiedenen Ursprunges bei gewöhnlichem Luftdrucke praktisch vollständig in NO_2 und N_2O_4 übergeht und daß die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd die gleiche ist für den nach dem Linde-Verfahren hergestellten Sauerstoff, für ozonhaltigen Sauerstoff und für den aus Bariumperoxyd, Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure hergestellten.

Foerster und Koch[6]) untersuchten in allen Einzelheiten die Wirkung eines Gemisches von Stickstoffperoxyd und Sauerstoff auf Wasser, sowie die Wirkung von Wasser auf mit atmosphärischer Luft stark verdünntes Stickstoffperoxyd, und von Ozon auf NO_2. Ihre Arbeit ist sehr wichtig in bezug auf die Bildung von Salpetersäure, hat aber keine Beziehung auf den Bleikammerprozeß.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1809. — [2]) Ebend., S. 2074 ff. — [3]) Journ. Chem. Soc. Trans. 2, 1862 (1907). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 486—491. — [5]) Ebend., S. 2131—2134. — [6]) Ebend., S. 2161—2171 u. 2209—2219.

Bodenstein[1]) erörtert die Geschwindigkeit der Verbindung von NO mit Sauerstoff, worüber er mit Meinecke Versuche bei sehr niedrigen Konzentrationen angestellt hat, wodurch die Reaktion zu einer meßbaren wird. Ihre Resultate stimmen noch nicht ganz untereinander überein, und weitere Arbeit in diesem Felde ist erforderlich. Höchst unerwartet ist ihre Beobachtung, daß jene Reaktion bei 15° langsamer als bei 0° vor sich geht.

Jurisch[2]) setzt sich in Widerspruch sowohl gegen Lunge als auch gegen Raschig und alle anderen Chemiker, die annehmen, daß die Oxydation von SO_2 zu H_2SO_4 indirekt unter Bildung von Zwischenprodukten stattfinde. Er behauptet, daß der normale Bleikammerprozeß durch folgende Gleichungen dargestellt werde:

$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO,$$
$$SO_2 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO,$$
$$SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2,$$

und daß alle von Lunge sowie von Raschig beobachteten Reaktionen nur unter abnormen Bedingungen eintreten.

Wentzki[3]) hält ebenfalls die Annahme von Zwischenreaktionen bei der Oxydation von SO_2 durch die nitrosen Gase in der Bleikammer für unnötig; diese Oxydation geschehe direkt durch Stickstoffperoxyd:

a) $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO,$
b) $NO + O = NO_2.$

Nach seiner Ansicht kann Stickstofftrioxyd gar nicht in Frage kommen, da dessen Existenz im Gaszustande unter Kammerbedingungen bestimmt widerlegt worden ist. Kammerkristalle (Nitrosylschwefelsäure) werden nur an solchen Stellen der Kammer gebildet, wo ein lokaler Wassermangel herrscht, nicht primär durch die Verbindung von SO_2, NO, O und H_2O. Er widerspricht der für Sulfonitronsäure von Raschig sowie auch von Lunge und Berl angenommenen Konstitutionsformel, und er glaubt, daß diese Säure unter Kammerbedingungen nicht entstehen könne. Freie Nitrosisulfonsäure (Sulfonitronsäure) werde in den Kammern nur durch die Wirkung von SO_2 auf überschüssige Nitrosylschwefelsäure gebildet, d. h. durch einen fehlerhaften Vorgang im Gay-Lussacturm, und ihre Bildung sei ohne Einfluß auf die Darstellung von Schwefelsäure oder aber sogar schädlich in dieser Beziehung.

Raschig[4]) weist darauf hin, daß sowohl Jurisch wie auch Wentzki auf die im Jahre 1806 aufgestellte Theorie von Clément und Desormes zurückgehen. Jurisch führt keinerlei neue Versuche zur Stütze seiner Theorie an und erfordere daher gar keine Antwort. Wentzki bringt neue, aber falsch verstandene Versuche. Beide übersehen, daß schon im Jahre 1812 Davy die Anschauung von Clément und Desormes widerlegte, indem er darauf hinwies, daß ihre Theorie unvermeidlicherweise zu der Annahme führt, daß SO_2 und NO_2 auch in Abwesenheit von Wasser, unter Bildung von NO und wasserfreiem SO_3 aufeinander wirken, was notorisch nicht der Fall ist, wie er (Raschig) neuerdings durch zahlreiche Versuche nachgewiesen habe. Er führt auch eine bemerkenswerte, ihm von Sauerschnig mitgeteilte, im praktischen Bleikammerbetriebe gemachte Beobachtung an, wonach der Kammer-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 876. — [2]) Chem. Ind. 1910, S. 137—142. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1707—1714. — [4]) Ebend. 1910, S. 2241—2250.

prozeß nicht (wie man auf Grund des Massenwirkungsgesetzes vermuten könnte und wie es die Theorien von Jurisch und Wentzki unbedingt erfordern) um so schneller und vollständiger vor sich geht, je mehr Sauerstoff zugegen ist, sondern daß die Erzeugung von Schwefelsäure in den Kammern mit der Vermehrung des Sauerstoffs nur bis zu einem gewissen Optimum des Sauerstoffgehaltes steigt und bei Überschreitung dieses Optimums wieder sinkt. Diese Tatsache ist absolut unvereinbar mit der Theorie einer direkten Oxydation des SO_2 unter dem Einflusse der katalysierenden Wirkung der Stickstoffoxyde; sie erheischt unbedingt die Annahme des Entstehens und Vergehens von Zwischenprodukten, wie sie sowohl von Raschig wie auch von Lunge angenommen werden. Wentzki hat eine ganze Anzahl von Irrtümern begangen, sowohl in seinen Beobachtungen wie auch in seinen Einwendungen gegen Raschigs frühere Arbeiten, die der letztere ausführlich im einzelnen bespricht, mit dem Endverdikt, daß seine (Raschigs) Theorie siegreich aus dem Kampfe hervorgehe. — Raschig widerlegt dann noch die Behauptung von Manchot[1]), wonach die „blaue Säure" nicht Nitrosisulfonsäure, sondern auf Spuren von Eisen in seinen Materialien zurückzuführen sei. Die Kontroverse wird von Manchot[2]) und Raschig[3]) fortgesetzt. Vgl. auch Sandola[3]), der gegenüber Wentzki die Priorität der Darstellung der Nitrosisulfonsäure reklamiert.

Berl[4]) widerspricht ebenfalls den Angaben und Meinungen Wentzkis, insbesondere dessen Leugnung der Bildung von Nitrosisulfonsäure in den Kammern, sowie derjenigen von Nitrosylschwefelsäure. In betreff Wentzkis Leugnung der Bildung von Zwischenprodukten und seiner Behauptung einer Zwischenreaktion: $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ führt Berl aus, daß nicht nur die linke Seite dieser Gleichung falsch ist, insofern trockenes SO_2 und trockenes NO_2 nicht aufeinander wirken, sondern auch die rechte Seite, da schon 1839 Rose und 1856 Brüning gezeigt haben, daß SO_3 und NO aufeinander unter Bildung von Dinitrosopyroschwefelsäure, $2\,SO_3$, N_2O_3, wirken, und Berl zusammen mit Jurrissen dies bestätigt und jene Säure im reinen Zustande dargestellt hat. Berl weist auch darauf hin, daß man die Formel der Kammerkristalle, SO_5NH, entsprechend der Verschiedenheit in der Art ihrer Bildung und in der Art ihrer Reaktionen sowohl als Nitrosylschwefelsäure wie auch aus Nitrosulfonsäure schreiben könne, und daß dies vermutlich ein Fall entweder von Isomerie oder von Tautomerie sei.

Wentzki[5]) verteidigt sich gegen Raschig und Berl. Er leugnet die Richtigkeit der von Raschig für die „blaue Säure" gegebenen Formel und die ihr als Zwischenglied im Bleikammerprozeß zugeschriebene Rolle; die von Raschig und von Berl für diese Annahme gegebenen Belege werden von ihm anderen Reaktionen, als den sich in der Bleikammer abspielenden, zugeschrieben. Ebenso leugnet er die Bildung von Raschigs „Nitrososulfonsäure" nach Raschigs Methode oder in den Kammern und hält an der Ansicht einer direkten Oxydation durch die höheren Stickstoffoxyde fest. Weiterhin[6]) verteidigt er sich gegen die ihm von Divers in dessen sofort zu erwähnenden Aufsatze gemachte Beschuldigung eines Irrtums.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 2122. — [2]) Ebend. 1911, S. 13. — [3]) Ebend., S. 160. — [4]) Ebend. 1910, S. 2250—2253. — [5]) Ebend. 1911, S. 392—400. — [6]) Ebend., S. 1468.

Divers[1]) ist der Meinung, daß Raschigs Nitroso- und Nitrosisulfosäure nicht existieren und daß insbesondere die letztere vom chemischen Standpunkte unmöglich sei. Der Zwischenkörper müsse die Formel: $H_2N_2SO_6$ haben, da er die Summe sowohl von $2\,HNO_2 + SO_2$ als auch von $2\,NO + H_2SO_4$ vorstelle, d. h. der in Wirkung tretenden und andererseits der Endprodukte. Diesen Zwischenkörper nennt er „Nitroxyschwefelsäure"; es sei sulfonierte Nitroxysäure, welchen Namen Divers dem Azohydroxyl von Thum oder der Nitrohydroxamsäure von Angeli, $H_2N_2O_3$, gegeben hat, einer zwischen untersalpetriger und salpetriger Säure in der Mitte stehenden Säure. Seine Konstitutionsformeln sind: Nitroxysäure, $HON\overset{O}{\underset{O}{}}NH$; Nitroxyschwefelsäure, $HON\overset{O}{\underset{O}{}}NSO_3H$; nitroxyschweflige Säure, $HN\overset{O}{\underset{O}{}}NSO_3H$. Man kann jetzt eine Erklärung für die seit langem bekannte Eigentümlichkeit geben, wonach das Volumen des Luftsauerstoffs, der in die Bleikammer eintritt, roh genommen etwa gleich dem des Schwefeldioxyds sein muß, das heißt doppelt soviel als es chemisch notwendig schien. Diese Erklärung beruht auf Raschigs Beobachtung über die atmosphärische Oxydation von Stickoxyd. Das unmittelbar dabei entstehende Produkt hat die Zusammensetzung N_2O_4; aber eine kurze Zeit hindurch unterscheidet es sich von gewöhnlichem Stickstoffperoxyd dadurch, daß es Nitrosoperoxyd, $ONO - ONO$, ist, welches auf Wasser wie eine Nitrosoverbindung wirkt, unter Freiwerden von Sauerstoff. Da SO_2 so viel Sauerstoff braucht, als aus $2\,NO$ erhalten wird, und da $2\,NO$ sich mit $2\,O$ zu Stickstoffperoxyd verbindet, so wird der Bleikammerprozeß durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$\begin{aligned} 2\,NO + O_2 &= ONO - ONO, \\ 2\,N_2O_4 + 2\,H_2O &= 4\,HNO_2 + O_2, \\ 2\,HNO_2 + SO_2 &= H_2N_2SO_6 = 2\,NO + H_2SO_4. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen zeigen den sämtlichen Sauerstoff als temporär durch das Stickoxyd aufgenommen, aber nur um das Peroxyd des Stickstoffs, $ONO - ONO$, zu bilden. Da außerhalb der Kammer salpetrige Säure sich regelmäßig mit 2 Mol. SO_2 verbindet, so hat man bisher eine Schwierigkeit gefunden, zu verstehen, daß in den Kammern, wo doch SO_2 in großem Überschusse vorhanden ist, salpetrige Säure sich mit so viel weniger SO_2 verbinden solle. Divers sucht den Grund hiervon darin, daß die Nitroxyschwefelsäure im Augenblicke ihrer Bildung den Kammernebel hervorruft, der aus kleinsten Tröpfchen von Schwefelsäure, jedes von einer Atmosphäre von ungenutztem Stickoxyd umgeben, besteht. Wenn das NO in die Kammeratmosphäre von SO_2 und O_2, reichlich mit Stickstoff verdünnt, hinein diffundiert, so ist es im Überschusse über das SO_2 und O_2, denen es begegnet, bis es vollständig in Nitroxyschwefelsäure übergegangen ist, die an und für sich nicht von den Bestandteilen jener Atmosphäre angegriffen wird.

In einem in London im Jahre 1911 gehaltenen Vortrage[2]) hält Raschig seine früheren Ansichten aufrecht, ohne irgendwie auf seine Polemik mit Lunge und Berl einzugehen, und gibt dort folgende Gleichungen für die Vorgänge in der Bleikammer:

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 594—603. — [2]) Ebend., S. 166—172.

1. $2NO + H_2O + O = 2HNO_2$
2. $HNO_2 + SO_2 = ONSO_3H$
3. $HNO_2 + ONSO_3H = NO + H_2NSO_5$
4. $H_2NSO_5 = NO + H_2SO_4$

in summa: $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$.

Jetzt gibt er die Nichtbildung von gasförmigem N_2O_3 zu und erklärt seine Überzeugung, daß das Produkt der Oxydation von Stickoxyd das Stickstoffperoxyd sei: $NO + O = NO_2$.

Reynolds und Taylor[1]) zeigen, daß Raschigs Erklärung des Bleikammerprozesses durch die Wechselwirkung von salpetriger und schwefliger Säure unter Bildung der hypothetischen Zwischenprodukte, Nitrososulfonsäure und Nitrosisulfonsäure, auf Versuchsfehlern beruhe. Nach ihnen ist das einzige gasförmige Produkt der Wirkung von schwefliger Säure auf salpetrige Säure Stickoxydul. Das bei Raschigs Versuchen gebildete Stickoxyd rührt von der Gegenwart von Jodkalium als Indikator her. Kammerkristalle können in Lösung in 60proz. Schwefelsäure bestehen, was Raschigs Erklärung der Bildung von Sabatiers violetter Säure (Raschigs Nitrosisulfonsäure) widerlegt. Durch diese Tatsachen werde auch die Diverssche Modifikation von Raschigs Theorie unhaltbar.

Briner und Pylkow[2]) stellten eine eingehende Untersuchung über die Bildungsweisen und die Eigenschaften des Nitrosylchlorids an.

Briner und Kühne[3]) diskutieren die Theorie des Bleikammerprozesses auf Grund folgender Versuche. Wenn man reines, trockenes Schwefeldioxyd und Stickstoffperoxyd auf den Boden eines Glasgefäßes leitet, dessen untere Hälfte in einem auf 60° gehaltenen Bade eingetaucht ist, so erscheint auf den Wänden des oberen, kälteren Teiles des Gefäßes ein weißer Anflug von reinem Schwefeltrioxyd. Mithin vermag das Stickstoffperoxyd das Schwefeldioxyd direkt zu SO_3 zu oxydieren. Die Verfasser sind der Meinung, daß in den Bleikammern die Reaktion hauptsächlich in der Gasphase vor sich geht. Die Oxydation des SO_2 wird erheblich beschleunigt durch das in die Bleikammern eingeführte Wasser, weil sich dieses mit dem gebildeten SO_3 verbindet und es aus der Gasphase entfernt. Die Bildung von Schwefel-Stickstoffverbindungen in der Bleikammer erfolgt nach ihrer Meinung nur dann, wenn infolge von Überschuß oder Mangel an Wasser die Reaktion in abnormer Weise vor sich geht. Sie schreiben eine besonders wichtige Rolle dem durch Dissoziation des Stickstoffdioxyds immer von neuem in Freiheit gesetzten atomaren Sauerstoff zu, der eine unvergleichlich viel größere Affinität zu Schwefeldioxyd besitzt als molekularer Sauerstoff, und der sich direkt an SO_2 anlagert.

Hempel[4]) berichtet über die von drei seiner Mitarbeiter erhaltenen Resultate über den Kammerprozeß der Schwefelsäure, wovon im folgenden ein Auszug gegeben ist.

Heymann führte in einen Apparat, in dem Stickstoff, Sauerstoff und so viel Stickoxyde als zur Schwefelsäurebildung erforderlich sind, vorhanden waren, eine quantitative Mischung von Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf in dem zur Bildung einer Schwefelsäure von bestimmter Konzentration erforderlichen Verhältnisse ein, die er durch Eintropfen von Schwefelsäure

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 367 et seq. — [2]) Chem. Zentralb. 1913, I, S. 995. — [3]) Compt. rend. **157**, 448 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, **2**, 1523. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, S. 218.

von verschiedener Konzentration in einen mit Porzellanscherben gefüllten, auf elektrischem Wege erhitzten (im Original genau beschriebenen) Ofen erhielt. Es zeigte sich, daß man nicht, wie man gehofft hatte, mit einer bestimmten Menge von nitrosen Gasen die Versuche beliebig lange fortsetzen konnte; vielmehr hörte die anfangs sehr lebhaft eintretende Bildung von Schwefelsäure nach zwei bis drei Stunden auf. Bei den Versuchen wurden aus den nitrosen Gasen erhebliche Mengen von Stickoxydul gebildet, möglicherweise sogar freier Stickstoff, und zwar unverhältnismäßig viel schneller als in einer gut gehenden Schwefelsäurekammer, trotzdem die Gesamtmengen der reagierenden Gase in relativ gleichen Verhältnissen vorhanden waren. Der Grund dieser Erscheinung ist wohl darin zu finden, daß beim technischen Betriebe das notwendige Wasser nach und nach eingeführt wird, während bei Heymanns Versuchen die eingebrachte Wassermenge dem in der schließlich erzeugten Schwefelsäure vorhandenen Verhältnisse entspricht. Der Umstand, daß im technischen Betriebe niemals solche massenhafte Produktionen von Stickoxydul wie bei diesen Versuchen auftreten, sei eine gute Stütze für die Theorie, nach der erst Nitrosylschwefelsäure gebildet werden muß, die sich dann erst mit Wasser in Schwefelsäure, NO und NO_2, zerlegt. Tritt von Anfang an die Gesamtmenge des Wassers mit in Reaktion, so sind die Bedingungen für die Bildung von Stickoxydul gegeben. Die Versuche lehren, daß es für den Betrieb im großen sehr wichtig sein muß, daß nicht zu viel Wasserdampf auf einmal in das Gemisch kommt; ferner auch, daß es für eine gute Säureproduktion sehr wichtig ist, daß im Reaktionsraum Temperaturdifferenzen herrschen. Bei Heymanns Versuchen wurden auf 100 ccm seiner Gasgemenge bei 100° 1,2 ccm, bei 61° 0,8 ccm, bei 80° 1,6 ccm N_2O gebildet, während er in den Kammergasen der Muldener und Außiger Fabriken bei normalem Betriebe nur zwischen 0,063 und 0,25 Vol.-Proz. N_2O fand. Heymann führt auch die von Inglis im Großbetriebe beobachteten und im Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, S. 642 ff. beschriebenen Verhältnisse an, wobei die Menge des Stickoxyduls noch viel geringer war.

Zur Aufklärung der zwischen den Resultaten von Heymann und Inglis bestehenden Differenzen ließ Hempel durch Johannes Richter Versuche über die Methoden zum Nachweise eines Gehaltes von Gasgemischen bekannter Zusammensetzung an Stickoxydul anstellen. Heymann hatte das Stickoxydul nach der Absorption der höheren Stickstoffoxyde durch Natronlauge und Schwefelsäure, Inglis durch vollständige Kondensation der Gase mittels flüssiger Luft und darauf folgende fraktionierte Destillation bestimmt, wobei man etwas zu wenig N_2O findet.

Sein dritter Mitarbeiter, Hering, beschäftigte sich mit der sowohl theoretisch wie praktisch äußerst wichtigen Frage, ob man es in der Schwefelsäurekammer mit einem einfachen Oxydationsvorgange zu tun habe, wie es neuerdings wieder von Wentzki angenommen worden ist (s. o., S. 1022), oder ob man mit der Mehrzahl von Chemikern die Bildung eines Zwischenkörpers annehmen müsse. Die von Hering angestellten Versuche zeigen, daß N_2O_4 viel langsamer als N_2O_3 reagiert, und daß von einem einfachen Oxydationsvorgange in den Kammern nicht die Rede sein könne, vielmehr entsprechend den Theorien von Lunge, Raschig u. a. Zwischenkörper gebildet werden. Am günstigsten erwies sich für die Schwefelsäurebildung eine Temperatur von 70°. Diese Bildung geht um so leichter vor sich, je mehr Wasser und

je mehr nitrose Gase vorhanden sind, und diese Gase sind möglichst gut zu verteilen. Auch bei sehr großem Überschusse von SO_2 und Wasser wird auch bei höherer Temperatur (73°) das Stickoxyd im wesentlichen nur bis zu Stickoxydul reduziert und entstehen nur sehr kleine Mengen von Stickstoff. Die nitrosen Gase sind so gut wie möglich zu verteilen.

Wentzki[1]) hält gegenüber Hempel daran fest, daß die Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern ohne Bildung von Zwischenkörpern nach dem Schema $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ erfolge. Hierauf antwortet Hempel[2]), indem er die von Wentzki gegen die Genauigkeit der von Hempel mit Hering angestellten Versuche gemachten Einwendungen widerlegt und den von ihnen verwendeten Apparat abbildet.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, I, S. 312. — [2]) Ebend., S. 407.

Achtes Kapitel.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure des Handels, wie sie in den Bleikammern gewonnen wird, enthält stets eine Anzahl von Verunreinigungen, welche zum Teil von dem angewendeten Rohmateriale, besonders bei Kies, zum Teil von dem Salpeter, dem Wasser, den Bleikammern, dem Gloverturme usw. stammen. Da sie, wenn überhaupt auf fabrikmäßigem Wege, gewöhnlich in dem Stadium gereinigt wird, auf dem wir jetzt angekommen sind, nämlich als Kammersäure, vor ihrer weiteren Konzentration, so werden wir diesen Gegenstand jetzt behandeln, obwohl in der großen Mehrzahl der Fabriken eine Reinigung der Kammersäure nicht stattfindet und nicht stattzufinden braucht. Wir werden des Zusammenhanges wegen dabei auch die Darstellung ganz reiner, destillierter Schwefelsäure beschreiben, obwohl diese schon die fabrikmäßige erst später zu beschreibende Konzentration der Säure voraussetzt.

Die Gewinnung von reiner Säure aus Abfallsäuren von Nitrierungsoperationen und von der chemischen Reinigung von Petroleum, Benzol u. dgl. wird im 9. Kapitel beschrieben; vgl. auch die Behandlung der Nitrierabfallsäuren zur Wiedergewinnung von Salpetersäure im zweiten Kapitel, S. 218 ff.

Die wesentlichen Verunreinigungen der Kammersäure können sein: Arsensäure, arsenige Säure, Antimonoxyd, Selen, Thallium, Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Quecksilber, Kalk, Tonerde, Alkalien; schweflige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, organische Substanzen.

Nach Kuhlemann[1]) enthielt z. B. die Schwefelsäure zweier Harzer Hütten auf 100 g SO_3:

	a.	b.
Arsen	0,0088 g	0,0174 g
Antimon	0,0394 g	Spur
Kupfer	0,0013 g	„
Eisen	0,0081 g	nicht bestimmt
Zink	0,0087 g	„ „
Blei	Spur	0,0231 g

Die meisten dieser Substanzen kommen teils in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie schädlich wirken könnten, teils sind sie für die allermeisten Verwendungen der Schwefelsäure ohne allen Einfluß; das Blei z. B. fällt schon bei der Verdünnung der Schwefelsäure fast ganz heraus, das Eisen bei ihrer Konzentration in der Platinblase usw. in Form von rosafarbenen Kristallen oder von weißlichen Krusten von wasserfreiem Ferrisulfat. Von

[1]) Wagners Jahresber. f. 1872, S. 253.

größerer Wichtigkeit ist nur in manchen Fällen die Entfernung des Arsens, besonders bei gewissen daran sehr reichen Kiesen, und diejenige der Stickstoffverbindungen; letzteres, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen konzentriert werden soll.

Schädlichkeit der Verunreinigungen der Schwefelsäure. Vom Arsen werden wir unten ausführlicher reden. Nach Deutecom[1]) wird das Beizen von Messing durch einen minimalen Quecksilbergehalt der Schwefelsäure erschwert. Salpetersäuregehalt der Schwefelsäure bewirkt beim Karbonisieren der Wolle eine Gelbfärbung derselben und wirkt ja auch sehr schädlich auf die Platin-Konzentrationsapparate. Ein geringer Platingehalt der Schwefelsäure soll die damit gespeisten Akkumulatoren verderben. Eisen bewirkt zuweilen eine rosenrote Färbung, die man durch ein wenig Salpetersäure, selbst schon durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, entfernen kann. (Dies deutet darauf hin, daß die rote Farbe vielleicht nicht durch Eisen, sondern durch Selen verursacht war.)

Selen ist von vielen Chemikern in der Schwefelsäure gefunden worden, z. B. von Davis[2]) und Lunge[3]). Nach Sorel[4]) ist ein Selengehalt der Schwefelsäure für ihre Anwendung zum Scheiden von Gold und Silber schädlich, weil sie etwas Gold auflöst; Drinkwater[5]) behauptet, daß dies auch für die Reinigung von Mineralölen gelte. Dies wird bestätigt von F. Schultz[6]), nach dessen Beobachtung raffiniertes weißes Petroleum beim Schütteln mit konzentrierter selenhaltiger Schwefelsäure sich gelb färbt, um so mehr, je mehr Säure man angewendet hat. Auf diesem Wege kann man bis 0,005 Proz. Se hinunter in Schwefelsäure auffinden, wenn man sie mit Petroleum schüttelt, das dadurch geschwärzt wird; aber Salpetersäure oder salpetrige Säure rufen dies noch intensiver hervor. Benzol oder Benzin (Vol.-Gew. 0,730) gibt diese Reaktion nicht, die beim Petroleum wohl auf einer Oxydationswirkung beruht.

Wir beschäftigen uns hier nur mit den Methoden zur Entfernung der häufigsten und schädlichsten Verunreinigungen der Schwefelsäure, nämlich dem Arsen, den Stickstoffoxyden einschließlich Salpetersäure und dem Selen.

Reinigungsmethoden.

Viele Verunreinigungen der Schwefelsäure werden schon während der Fabrikation wenigstens zum großen Teile entfernt, sei es in den Flugstaubkanälen, im Gloverturme, oder (wie das Eisen in Form von Ferrisulfatkrusten) in der Platinblase. Zuweilen muß man aber doch noch besondere Reinigungsmethoden anwenden, entweder wenn eine bestimmte Verunreinigung (besonders Arsen) gar zu schlimm für allgemeine Verwendungen ist, oder wenn für besondere Fälle und Zwecke eine wirklich reine Säure verlangt wird. Am wichtigsten ist dabei die Entfernung des Arsens und der Stickstoffsäuren. Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Arsens werden die meisten anderen Verunreinigungen von selbst mit beseitigt.

Wesentlich ist schon die mechanische Klärung der Schwefelsäure, in der geringe Mengen von Bleisulfat und namentlich auch von Selen eine an-

[1]) Chem.-Ztg. 1892, S. 574. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 169. — [3]) Chem. Ind. 1883, S. 123. — [4]) „Fabrikation“ usw., S. 414. — [5]) Analyst 8, 63. — [6]) Chem.-Ztg. 1911, S. 1109.

scheinend sehr bedeutende Trübung hervorrufen können. Schon die Einrichtung guter Flugstaubkammern bewirkt eine bedeutende Verbesserung in dieser Beziehung. Um die für die Konzentration bestimmte Schwefelsäure, bei der die Trübung besonders lästig ist, zu klären, läßt man sie am besten durch mehrere Kammern hindurchfließen, und legt manchmal auf dem Boden der Hauptkammer noch Zickzackkanäle an, wodurch die suspendierten Teilchen sich großenteils absetzen. Man kommt so im großen bis auf einen Rückstand von nur 3 mg im Liter. Auch die Einrichtung einer kleinen Vorkammer wirkt natürlich günstig in dieser Beziehung. Weit gründlicher aber wirkt die in Griesheim getroffene Einrichtung eines besonderen, mit Kieselsteinen gefüllten Turmes, der zwischen dem Gloverturme und der ersten (Haupt-) Kammer eingeschaltet ist, um als Staubfänger zu dienen. Wasserdampf wird dort nicht zugeführt; die sich kondensierende Säure zeigt 40 bis 43° Bé und die in der Hauptkammer gemachte Säure ist so gut wie völlig frei von Flugstaub.

Zuweilen kann man auch ein Sandfilter anwenden, aber die Trübung der Säure wird dadurch selten ganz beseitigt. Eigentlich gute Filtriervorrichtungen für Schwefelsäure zur Beseitigung dieser feinen Trübungen im fabrikmäßigen Maßstabe sind bisher noch nicht bekannt, und dies wird in der Praxis dadurch anerkannt, daß man häufig ein wenig trübe Säure als selbstverständlich hinnimmt.

Reinigung der Schwefelsäure von Arsen.

Das Arsen findet sich nur selten und immer nur spurenweise in solcher Schwefelsäure, welche aus Rohschwefel dargestellt ist, und es wird in der Tat noch heutzutage die meiste Säure aus Rohschwefel speziell für solche Zwecke fabriziert, welche arsenfreie Säure beanspruchen. Auch Zinkblende ist fast ganz frei von Arsen (s. oben S. 119). Dagegen enthalten die meisten Pyrite Arsen, wie aus den im zweiten Kapitel angeführten Analysen hervorgeht, und die aus ihnen gewonnene Säure ist daher auch stets arsenhaltig, aber in sehr verschiedenem Grade, je nach dem Arsengehalte des Pyrites selbst und nach der Art der Fabrikation.

Der Arsengehalt der Pyrite selbst wird ungemein verschieden angegeben; während die meisten Analysen der gangbaren Erze (s. o. S. 86) davon nur „Spuren" bis zu Bruchteilen eines Prozentes anführen, will H. A. Smith gerade in den am meisten gebrauchten Sorten größere Mengen davon aufgefunden haben, nämlich im westfälischen Erze 1,878, im belgischen 0,943, im spanischen 1,651, im portugiesischen 1,745, im norwegischen 1,649 bis 1,708 Proz. arsenige Säure. Diesen Untersuchungen ist nicht ganz zu trauen, da sie von sämtlichen übrigen sehr abweichende Resultate ergeben haben. Ebensowenig können wir seine Arsenbestimmungen in den verschiedenen Produkten der Sodaindustrie, in welche das Arsen durch die Schwefelsäure hineinkommt, als richtig annehmen, da sie unglaublich hohe Zahlen ergeben (Einzelheiten in der ersten Auflage dieses Buches, **1**, 462).

Bei Verarbeitung von spanischen Kiesen fand Stahl[1]) in der Säure der ersten Kammer 0,16 Proz. As_2O_3, in der zweiten Kammer 0,01 Proz., in der dritten Kammer 0,007 Proz., in der letzten nur eine Spur. Bei arsenarmen Kiesen aus Virginien oder New England enthält die Säure der ersten Kammer

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

0,005 Proz. As_2O_3, die zweite nichts, der Durchschnitt 0,002 Proz., alles bezogen auf 66grädige Säure.

Hjelt[1]) fand im westfälischen Kies (von Meggen) nur 0,30, im norwegischen nur Spuren, im spanischen durchschnittlich 0,91 Proz. As. Bei Anwendung des letzteren fand er in den Abbränden 0,19 Proz., in dem Sulfat gar nichts, in der Salzsäure: a) Pfannensäure 23° Bé (19° D.): 0,066 Proz.; b) Herdsäure von 20° Bé (16° D.): 0,014 Proz. As. Letztere enthält weniger, weil das Chlorarsen meist schon in der Pfanne fortgeht. In der Schwefelsäure selbst, die mit demselben spanischen Pyrit fabriziert war, fand er:

Kammersäure	0,202	Proz.	As,	davon	0,040	Proz.	als As_2O_5
Gloverturmsäure	0,331	„	„	„	0,041	„	„ „
Gay-Lussacturmsäure . . .	0,341	„	„	„	0,132	„	„ „
Säure der letzten Kammer	0,019	„	„				

Der höhere Gehalt der Gloverturmsäure stammt von dem Arsengehalte der Gase; der Zuwachs an Arsensäure im Gay-Lussacturme stammt natürlich von der oxydierenden Wirkung der Nitrose her.

Nach G. E. Davis[2]) soll im Gloverturme sämtliche Arsensäure durch die Röstgase zu arseniger Säure reduziert und im Gay-Lussacturme wiederum alles zu Arsensäure oxydiert werden. Seine Bestimmungen sind aber jedenfalls ganz unzuverlässig; sowohl die eben angeführten Analysen von Hjelt beweisen dies, als auch viele eigene Analysen, in welchen ich stets beide Oxydationsstufen des Arsens nebeneinander nachgewiesen habe.

1902 fand G. E. Davis (briefl. Mitt.), daß die Säure aus Rio Tinto-Kies vom spez. Gew. 1,70, wie sie zur Sulfatfabrikation verwendet wurde, im Durchschnitte 4,83 g As im Liter enthielt. Hehner[3]) gibt als Durchschnittsgehalt der gewöhnlichen Pyritsäure in England 0,2 Proz. AsO_3 an; „gereinigte“ Säure sollte nicht über 1 Teil As_2O_3 in 200000 Tln. enthalten.

Nach Bräuning[4]) enthält die Kammersäure zu Oker durchschnittlich 0,05 Proz. Arsen (neben 0,008 Proz. Antimon).

Filhol und Lacassin fanden in drei Sorten „reiner“ käuflicher Schwefelsäure pro Kilogramm: 1,2870 g — 0,5691 g — Spuren von arseniger Säure[5]). Anderweitige Bestimmungen des Arsengehaltes käuflicher Schwefelsäure nach Schnedermann, Kerl, Filhol usw. s. unten.

Natürlich wird selbst bei gleichem Rohmateriale der Arsengehalt der Schwefelsäure sehr verschieden sein, je nachdem z. B. der Gaskanal von den Pyritöfen zu den Kammern mehr oder weniger Gelegenheit zur Absetzung von arsenreichem Flugstaub bietet. Bei Anwendung eines Gloverturmes enthält die Schwefelsäure in den Kammern weniger Arsen, weil ein großer Teil desselben sich unten in dem Turme als Schlamm absetzt; um so mehr kann es bei einer Ausspülung in die Gloversäure kommen.

Zu Freiberg, wo gemischte Erze mit 2 bis 2,5 Proz. Arsen verhüttet werden, wird beinahe 97 Proz. des gesamten Arsens in den großen und gut gekühlten Flugstaubkammern, welche S. 591 beschrieben worden sind, verdichtet, so daß die Kammersäure meist nur 0,02 Proz., nur ausnahmsweise bis zu 0,14 Proz. As enthält, während früher 0,25 oder selbst 0,5 Proz. As darin vorkam.

[1]) Dingl. polyt. Journ. **226**, 174. — [2]) Chem. News **37**, 155. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 188. — [4]) Preuß. Zeitschr. f. Berg- usw. Wesen 1877, S. 142. — [5]) Wagners Jahresber. f. 1862, S. 212.

Über die Nachweisung des Arsens vgl. oben S. 402 ff.

Schädliche Wirkungen des Arsengehaltes der Schwefelsäure. Ein Arsengehalt der Schwefelsäure ist freilich für die meisten Verwendungen derselben unschädlich, z. B. gänzlich unschädlich für Superphosphat und für Sulfat, das in der Soda- oder Glasindustrie verwendet werden soll. Im letzteren Falle geht allerdings das Arsen größtenteils in die Salzsäure über, und muß auch dort verfolgt werden. Bei derjenigen Salzsäure, welche zur Chlorentwickelung benutzt wird, schadet das Arsen nicht; denn obwohl es jedenfalls wenigstens zum Teil mit in den Chlorkalk gelangt, so wird es bei dessen Benutzung dann als unlösliches und unschädliches Calciumarseniat auftreten. Um so schädlicher ist ein Arsengehalt in solcher Schwefelsäure oder Salzsäure, welche in den Nahrungsgewerben irgend welcher Weise verwendet wird, also z. B. bei der Fabrikation von Stärkezucker, für die Gärung von Melasse, für Preßhefe, zum Auswaschen der Wiederbelebungsknochenkohle der Zuckerfabriken usw. A. W. Hofmann hat über einen Vergiftungsfall berichtet, wobei Brot dadurch arsenhaltig wurde, daß man dessen Aufgehen durch Soda und arsenhaltige Salzsäure beförderte. Von medizinischem Gebrauche zu sprechen ist gar nicht erst nötig, da man dabei nie rohe Schwefelsäure und Salzsäure oder Präparate daraus anwenden sollte.

Aber auch für manche rein technische Zwecke ist ein Arsengehalt der Schwefel- (bzw. Salz-) säure unstatthaft; schon zur Bereitung mancher Farben, zum Verzinnen von Eisenblech usw. (die mit arsenhaltiger Schwefelsäure gereinigten Eisenbleche bekleiden sich hier und da mit Flecken von reduziertem Arsen und nehmen an diesen Stellen kein Zinn an; nach Gossage, in Hofmanns Report by the Juries 1862, S. 12); dann aber namentlich auch wieder zur Darstellung von Präparaten, welche ihrerseits als Genuß- oder Arzneimittel dienen, und in welche ein Teil des Arsens übergehen könnte. Dazu gehören Weinsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure, Schwefelmilch, Goldschwefel usw. Selbst in Döbereinerschen Zündmaschinen darf man keine arsenige Säure anwenden, weil der dabei sich entwickelnde Arsenwasserstoff den Platinschwamm bald unbrauchbar macht. Man hat auch bemerkt, daß das mit stark arsenhaltiger Schwefelsäure aus Gaswasser gewonnene Ammoniumsulfat gelb wird, indem sich dabei jedenfalls Schwefelarsen bildet. Daß man auch gefunden haben will, daß arsenhaltige Schwefelsäure für den Deaconschen Chlorprozeß sehr störend wirkt, wird bei der Beschreibung dieses Prozesses im 3. Bande d. W. erwähnt.

Methoden zur Entfernung des Arsens.

Es ist nach Obigem in manchen Fällen für die Produzenten von Wichtigkeit, ihre Säure, welche sonst zu stark arsenhaltig wäre, marktfähiger zu machen, und sind daher eine Menge von Reinigungsmethoden vorgeschlagen worden. Absolut arsenfrei bekommt man dabei freilich die Säure nicht, aber doch hinreichend für alle praktischen Zwecke. Bloxam[1]) fand bei Anwendung des von ihm angegebenen elektrolytischen Verfahrens zur Auffindung von Arsen nicht nur, daß alle als chemisch rein verkauften Schwefelsäuren Spuren davon enthalten, sondern auch, daß man überhaupt auf keinem Wege absolut arsen-

[1]) Pharm. Journ. [2] **3**, 606; Chem. Zentralbl. 1862, S. 592; Wagners Jahresber. f. 1862, S. 205.

freie Säure erhalten könne, außer wenn sie aus reinem Schwefeldioxyd und Stickoxydgas in Glasapparaten, mit Vermeidung aller Kautschuk- und Korkverbindungen, bei niedriger Temperatur dargestellt war; auch die Gase mußten in der Kälte oder bei sehr mäßiger Wärme entwickelt werden. Campbell Brown und auch Towers[1]) berichten, daß selbst ganz reine Schwefelsäure bei der Aufbewahrung in Glasflaschen aus diesen Arsen aufnehmen könne.

Colombano[2]) berichtet über Vergiftungen (dabei zwei Todesfälle) durch die Verwendung von Trinkwasser, das in Ballons transportiert worden war, die früher Schwefelsäure enthalten hatten. Auf den Wänden dieser Ballons, die von Schwefelsäure entleert worden waren, fand sich ein Absatz enthaltend 1,82 Proz. As_2O_3, der durch das Waschen der Ballons nicht entfernt worden war.

Eine Reinigung der Schwefelsäure von Arsen geschieht wohl nie, wenn sie für Soda- oder Düngerfabrikation usw. gebraucht wird, und für die meisten Fälle, wo es darauf ankommt, sie arsenfrei zu haben, kaufen die Konsumenten die aus Rohschwefel erzeugte Säure.

Teilweise Entfernung des Arsens bei dem Fabrikationsprozesse selbst. Hardwick[3]) berichtet über einen sehr merkwürdigen Fall von Schaden, der durch die Verbrennung eines Pyrits von außergewöhnlich hohem Arsengehalte (1,7 Proz.) entstand. In allen Teilen der Fabrikapparate zeigte sich Arsen. Die vom Gloverturme kommende Säure hinterließ große Absätze von As_2O_3 in den Rinnen, Verbindungsröhren, Druckkesseln, Behältern und am schlimmsten im Gay-Lussacturme, wo die Koksfüllung schließlich dadurch verstopft wurde, so daß der Betrieb eingestellt werden mußte. Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Beseitigung dieses Übelstandes zeigte sich als wirksamstes Verfahren zur Auflockerung der Krusten von Arsentrioxyd die Anwendung von Wasserdampf. Um die nochmalige Bildung solcher Absätze zu vermeiden, genügt es nicht, die Gloversäure abkühlen zu lassen und den entstehenden Schlamm durch Klärung zu entfernen. Besser wirkte die Erhitzung der Säure mit Salpetersäure, die das As_2O_3 zu As_2O_5 oxydiert, welch letzteres in der starken Schwefelsäure aufgelöst bleibt. Diese Behandlung wurde in Behältern ausgeführt, die mit einer Dampfschlange zur Erhitzung und einer Wasserschlange zur Abkühlung versehen waren. Hierin wurde die Gloversäure, nach vorheriger Entfernung alles durch Klärung entfernbaren Schlammes, auf 82° erhitzt; dann setzte man die theoretisch erforderliche Menge von Salpetersäure zur Oxydation des (durch Titrieren mit Jodlösung ermittelten) Gehaltes an As_2O_3 zu As_2O_5 unter gutem Umrühren zu und ließ unter zeitweiligem Umrühren abkühlen. Dadurch gelang es, mit dieser hoch arsenhaltigen Säure ohne weitere Stillstände zu arbeiten. Die Kosten des Verfahrens betrugen etwa 1 Penny pro Tonne Säure für Dampf (die der Salpetersäure werden nicht angegeben).

Girod (Engl. Pat. 17 157 von 1911) erhält Schwefelsäure frei von Arsen und Eisen dadurch, daß er die Kiesofengase sofort nach ihrer mechanischen Reinigung noch im heißen Zustande der Wirkung von Nitrose aussetzt, wodurch das As_2O_3 vollständig in As_2O_5 übergeht, die man in Waschtürmen entfernt, ehe die Gase in die Kammer eintreten. Die Nitrose wird hierbei

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, S. 221. — [2]) Giorn. farm. chim. **62**, 57; Abstr. Amer. Chem. Soc. 1913, p. 3395. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, p. 218.

denitriert. Die Waschtürme werden mit der bei der Konzentration der Schwefelsäure kondensierten Flüssigkeit oder sonst irgend welcher schwachen Säure gespeist und die erhaltene, mit Arsen verunreinigte Säure wird zur Speisung des letzten Denitrierungsturmes verwendet.

Fast oder ganz vollständige Abscheidung des Arsens. Folgende Methoden sind zur gründlichen Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure angewendet worden.

1. Destillation der Schwefelsäure[1]) soll zum Ziele führen, und zwar viel vollständiger als Fällung mit Schwefelwasserstoff, wenn das Arsen in Form von Arsensäure vorhanden ist, welche dann vollständig im Destillationsrückstande bleibt; wenn aber arsenige Säure vorhanden ist, so geht diese mit der Schwefelsäure über. Da nun die käufliche Säure auch letztere zu enthalten pflegt, so soll man sie mit Salpetersäure behandeln, um alles Arsen in Arsensäure überzuführen, dann die Säure mit etwas Ammoniumsulfat mischen, zur Zerstörung der salpetrigen Säure, und destillieren. Dabei soll das Arsen vollständiger als durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbaryum entfernt werden, und es wird zugleich die in diesem Falle notwendige Verdünnung der Schwefelsäure vermieden. Freilich ist die Destillation der Schwefelsäure eine für die Großindustrie recht schwierige Operation, und das Verfahren auf die Reinigung der Kammersäure überhaupt nicht anwendbar.

Nach Blondlot[2]) ist die oben vorgeschriebene Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak bedenklich, weil bei Überschuß davon wieder Arsensäure reduziert werden kann, und er empfiehlt deshalb, die Säure mit etwas Braunstein oder Kaliumpermanganat zu erhitzen. Freilich behaupten Bussy und Buignet[3]), im Widerspruche mit Blondlot, daß nach direkten Versuchen Ammoniumsulfat im Überschuß nicht reduzierend auf Arsensäure einwirke. Nach Lyte[4]) [er wird manchmal als „Maxwell" zitiert, was nur sein Vorname ist] ist zwar die Angabe von Bussy und Buignet richtig, daß Arsen nur dann mit überdestilliert, wenn es als arsenige Säure vorhanden ist; aber um von Anfang an ein völlig reines, von Stickstoffverbindungen freies Produkt zu erhalten, setzt er der Schwefelsäure, zur Zerstörung der letzteren, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proz. Oxalsäure zu, erhitzt in einer Porzellanschale unter Umrühren auf 110°, läßt auf 100° abkühlen, und setzt dann Kaliumbichromat in Pulver oder schwefelsaurer Lösung zu, bis das Grün in Gelbgrün übergegangen ist, was die Gegenwart von freier Chromsäure anzeigt. Es ist dann alles Arsen in Arsensäure übergegangen und beim Destillieren erfolgt dann von Anfang an ein völlig reines Produkt. Übermangansaures Kalium ist ebenfalls anwendbar, aber teurer.

Das im nächsten Kapitel zu beschreibende Verfahren von Menzies soll auch das Arsen in Form von arsensaurem Eisen entfernen, tut dies aber sehr unvollkommen, wie wir sehen werden.

2. Entfernung des Arsens durch Kristallisation der Schwefelsäure. Morancé[5]) will die von Lunge festgestellte Tatsache benutzen, daß Schwefelsäure von 65,5 bis 65,8° Bé bei — 20° im reinen Zustande kristallisiert. Er konzentriert die vom Gloverturm kommende Säure auf etwa 63° Bé und läßt sie 24 Stunden lang bei einer Temperatur von — 8° bis + 2° stehen,

[1]) Bussy und Buignet, Dingl. polyt. Journ. **162**, 454; Wagners Jahresber. f. 1864, S. 159. — [2]) Compt. rend. **58**, 76; Dingl. polyt. Journ. **172**, 457. — [3]) Compt. rend. **58**, 981. — [4]) Chem. News **9**, 172; Chem. Zentralbl. 1864, S. 688. — [5]) Compt. rend. **148**, 842.

worauf etwa die Hälfte der Säure auskristallisiert ist. Die Kristalle werden durch Dekantation erhalten und zentrifugiert. Folgende Zahlen zeigen die Abnahme der Verunreinigungen durch dieses Verfahren:

	Kristalle	Mutterlauge
Asche	0,281	0,829
Eisen und Tonerde . . .	0,029	0,119
Arsenige Säure	0,033	0,368

Jedenfalls läßt sich also eine vollständige Entfernung des Arsens auf diesem Wege nicht erreichen.

3. Entfernung des Arsens als Arsenchlorür, welches schon bei 125° siedet, also beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigt, lange ehe die Schwefelsäure zum Sieden gekommen ist; man kann dieses Verfahren auch ohne Verdünnung derselben anwenden, was in manchen Fällen ein großer Vorteil gegenüber der Abscheidung des Arsens als Sulfid ist. Zu diesem Zwecke haben Otto und Löwe[1]) Erhitzen der Säure mit Kochsalz vorgeschlagen; Graeger[2]) Erhitzen mit Chlorbaryum, wobei die Einwirkung nicht so stürmisch sein soll; Buchner empfahl 1845 einen Strom salzsaures Gas in siedende Schwefelsäure einzuleiten, und das salzsaure Gas nachher durch Erhitzen in freier Luft zu verjagen. Bussy und Buignet haben freilich bewiesen, daß man dadurch keine arsenfreie Säure erhält; Buchner[3]) führt dies aber darauf zurück, daß eben das Arsen auch als Arsensäure vorhanden sein könne, und behauptet, daß man völlig arsenfreie Säure bekomme, wenn man die Arsensäure in der Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kohle reduziere, was durch die sich dabei entwickelnde schweflige Säure geschieht; dies kann sogar gleichzeitig mit dem Einleiten des salzsauren Gases stattfinden. Wenn Buchners Angabe richtig ist, so erspart sie die höchst lästige Destillation. Nach Schwarz[4]) erhitzt man die Säure längere Zeit mit 1 Proz. Kochsalz und $^1/_4$ Proz. Kohlenstaub unter einem gut ziehenden Schornstein, was auf dasselbe herauskommt und bequemer scheint, aber in der größeren Praxis bedeutende Mißstände mit sich führt; bei verdünnter Säure gelingt der Prozeß nicht vollständig, und beim Einbringen des Kochsalzes in konzentrierte Säure findet leicht Bruch der Glasretorten statt. Nach Tod[5]) genügt beim Einleiten von Salzsäure schon Erhitzen auf 130 bis 140°; bei Anwendung von Kochsalz muß aber auf 180 bis 190° erwärmt werden, um das Arsenchlorür auszutreiben. Selmi[6]) verdünnt die Säure mit ihrem halben Volum Wasser, setzt etwas Chlorblei zu und destilliert die erste Portion ab, in der sich alles Arsen als $AsCl_3$ vorfindet. Hager[7]) wiederholt diesen Vorschlag, mit dem Zusatze, daß der anderweitig als zweckmäßig vorgeschlagene Zusatz von Chloroform zu gefährlichen Explosionen führen könne.

Im Jahre 1905 nahm die United Alkali Company, zusammen mit mehreren ihrer Chemiker, eine ganze Anzahl von Patenten für die Entfernung des Arsens aus Schwefelsäure in Form von Arsenchlorür und die Behandlung des letzteren für Handelszwecke (Engl. Pat. 2916; 7916; 16929; 16930; 16931, 17786; 17787, alle vom Jahre 1905; Amer. Pat. 846288 und 863940).

[1]) Dingl. polyt. Journ. **132**, 205. — [2]) Ebend. **155**, 236; Wagners Jahresber. f. 1860, S. 174. — [3]) Chem. Zentralbl. 1864, S. 600; Wagners Jahresber. f. 1864, S. 161. — [4]) Breslauer Gewerbebl. 1864, Nr. 7; Wagners Jahresber. f. 1865, S. 232. — [5]) Liebigs Jahresber. 1856, S. 292. — [6]) Berl. Ber. 1880, S. 206. — [7]) Chem.-Ztg. Rep. 1888, S. 234.

Man unterwirft die Schwefelsäure in einem passend ausgesetzten Turme der Wirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas bei einer Temperatur von 100°, am besten so wie sie aus dem Gloverturme herauskommt. Aus dem Chlorür kann man arsenige Säure durch Einwirkung von Alkalien oder verschiedenen kohlensauren Salzen erhalten. Das Engl. Pat. 5151 (1906) von Raschen, Wareing, Shores und The United Alkali Company schreibt vor, die Arsensäure durch Holzkohle zu arseniger Säure zu reduzieren. Das Engl. Pat. 23130 von 1906 derselben sagt aus, daß dies nur langsam vonstatten gehe und die Reaktion infolge der Ablagerung von Selen auf der Holzkohle bald zum Stillstande komme. Sie vermeiden dies dadurch, daß sie die Schwefelsäure der gemeinschaftlichen Wirkung von Chlorwasserstoffgas und entweder Schwefel oder Holzkohle unterhalb 80° unterwerfen. Wenn doch noch eine Ablagerung von Selen eintritt, so kann man dieses durch Waschen mit Salzsäure und einem oxydierenden Reagens, wie einem Hypochlorit oder Chlorat, vermeiden. Die Verwendung von Schwefel in Verbindung mit HCl ist nur in Abwesenheit von Selen möglich; bei Gegenwart des letzteren müsse man HCl mit Holzkohle verwenden. — Ihr Franz. Pat. 363947 schreibt vor, das nach obigem erhaltene Arsenchlorür mit grade genügend Wasser zu mischen, um das Selen niederzuschlagen, das man dann abfiltriert; dann setzt man mehr Wasser zu, wodurch Arsentrioxyd niedergeschlagen wird.

Raschen, Jmison und die United Alkali Company (Engl. Pat. 30196 von 1909) setzen zu der Schwefelsäure genügend viel Salzsäure, um das Arsen in Chlorid umzuwandeln, also 3 Mol. HCl für je 1 Mol. $AsCl_3$ oder 5 Mol. HCl für je 1 Mol. $AsCl_5$, außerdem noch einen Überschuß zur Deckung von Arbeitsverlusten und stellen solche Bedingungen her, daß das dem fünfwertigen Arsen entsprechende Chlor als Gas entweicht, während das $AsCl_3$ in der Schwefelsäure zurückbleibt und durch Blasen mit Luft entfernt wird.

Crowther, Leach und Gidden (Engl. Pat. 20509 von 1907) entfernen Arsen und Selen durch Behandlung von kalter Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,7 bis 1,675 mit ein wenig Salzsäure von 30 bis 32 Proz. und fein verteiltem Schwefel, wodurch das Arsenpentachlorid zu $AsCl_3$ reduziert wird, das dann durch Einblasen von Luft entfernt wird. Man kann das Verfahren kontinuierlich durchführen, indem man das Gemisch von Schwefelsäure und Salzsäure durch einen mit Schwefel ausgesetzten Turm laufen läßt, unter Durchblasen von Luft. Man kann auch statt des Schwefels SO_2 verwenden, indem man das Gemisch von Schwefelsäure und Salzsäure mit einem ein wenig SO_2 enthaltenden Luftstrome behandelt. Die mit $AsCl_3$ und HCl beladene Luft wird zuerst durch starke Salzsäure geführt, wo sich S und Se absetzen, und dann durch Wasser, um das $AsCl_3$ in starke Salzsäure und ausfallendes As_2O_3 umzuwandeln.

Der Verein Chemischer Fabriken in Mannheim (D. R.-P. Nr. 179513; Engl. Pat. 16910 von 1906) entfernt die Arsenchloride durch Kohlenwasserstoffe, Glyceride usw., in denen sie löslich sind. Besonders geeignet zu diesem Zwecke sind Mineralöle, aber nicht leicht zersetzliche aliphatische Glyceride.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R.-P. Nr. 194864 und 195578; Österr. Pat. Nr. 32449 und 34022; Engl. Pat. 973 und 974 von 1907; Belg. Pat. 197391 und 198423; Franz. Pat. 376934; Ital. Pat. 245/84 und 246/155) verwandelt das in der Schwefelsäure enthaltene Arsen in Chlorid

und Fluorid und entfernt diese Verbindungen durch Behandlung mit Benzol oder chlorierten Derivaten desselben oder mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Dichlorbenzol, Kohlenstofftetrachlorid oder Acetylentetrachlorid. Aus diesen Lösungsmitteln wird das Arsen durch Waschen mit Wasser entfernt. Z. B. mischt man Schwefelsäure von 66° Bé., die 0,1 Proz. As enthält, mit 0,6 Proz. Salzsäure von 24° Bé. oder einer entsprechenden Menge von Fluorwasserstoffsäure, setzt 10 Proz. Kohlenstofftetrachlorid zu und rührt es einige Minuten mit der Säure um, worauf das CCl_4 entfernt wird und alles Arsen mitnimmt. Wenn es mit Arsen gesättigt ist, so wird es mit seinem doppelten Gewichte Wasser behandelt, welches das Arsen herausnimmt. — Diese Behandlung wird in Griesheim ausgeführt, um das Arsen aus der Gloversäure zu entfernen, an die große Ansprüche in bezug auf Farbe und Geruch gestellt werden. Sie läßt sich nur auf Säuren von einer Stärke von über 58° Bé. anwenden, ist also nicht verwendbar für Kammersäure u. dgl. Dies kann man jedoch durch das Engl. Pat. 3435 von 1907 derselben Firma erreichen, wobei man der Schwefelsäure außer Salzsäure noch ein wenig Jod oder Jodwasserstoff zusetzt und dann mit SO_2 behandelt, wodurch alles Jod in Jodwasserstoff übergeht; der letztere reduziert die vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure und das dabei entstehende freie Jod wirkt wie vorher, so daß man durch sehr wenig Jod bis zu 80 Proz. des Arsens aus der Kammersäure entfernen kann.

Die Gräflich von Landsberg-Velen und Gemensche Chemische Fabrik, A.-G., D. R.-P. Nr. 252273 und D. R.-P. Nr. 256237) stellt arsen- und eisenfreie Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren dadurch dar, daß man die Röstgase durch ein Trockenfilter und sofort durch einen Denitrierturm leitet und dann gegebenenfalls noch durch andere Glovertürme, sowie durch Wasch- und Berieselungstürme weiter abkühlt und reinigt, welche Türme mit möglichst arsenfreier Säure gespeist werden, die später durch den Denitrierglover geht. Das Filter besteht aus auf einer schrägen Fläche entlang gleitendem, sich mit dem SO_2 nicht umsetzenden körnigen Material, an das die Gase von unten und seitlich eintreten. Das Franz. Pat. ist 432874; das Österr. Pat. 60964.

4. Entfernung des Arsens in Form einer Seife. Für den Gebrauch in Akkumulatoren muß die Schwefelsäure möglichst arsenfrei sein. Arsonval will dies bequemer als durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff dadurch erreichen, daß er 4 bis 5 ccm „Brennöl“ (augenscheinlich ist Rüböl gemeint) auf 1 Liter Schwefelsäure gießt, wodurch sich Glycerinschwefelsäure bildet und alle fremden Stoffe (Arsen, Blei usw.) als Seifen gefällt werden (?). Ebenso verfährt v. Gothard, der vorschreibt, obiges Gemisch zu schütteln, 12 Stunden stehen zu lassen, in Wasser zu gießen und nach dem Erkalten den klebrigen Schaum von der jetzt vollkommen reinen Säure abzuschöpfen [1]).

5. Fällung des Arsens als Schwefelarsen. Dies war früher die einzige im fabrikmäßigen Maßstabe ausgeführte Operation, bei der man zugleich den Vorteil hat, daß neben dem Arsen noch verschiedene andere Verunreinigungen (Blei, Antimon, Selen) gefällt und andere zerstört werden (schweflige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure). Unter allen Umständen muß die Fällung bei nicht zu großer Konzentration der Säure vorgenommen

[1]) Chem.-Ztg. 1892, S. 163.

werden; durch zu konzentrierte Schwefelsäure wird der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegt (z. B. nach der Gleichung $3H_2S + SO_4H_2 = 4H_2O + 4S$); man muß also die Säure nur im Zustande von Kammersäure anwenden, wo möglich nicht über 50° Bé. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so erfolgt seine Fällung viel langsamer, als wenn es im Zustande von arseniger Säure ist.

Man könnte es für das Einfachste halten, den Schwefelwasserstoff sich in der Flüssigkeit selbst erzeugen zu lassen, und wir wollen zuerst die darauf hinzielenden Methoden und Vorschläge betrachten.

a) Fällung durch Schwefelbaryum nach dem Vorschlage von Dupasquier 1845. Dieses Verfahren wurde in Chessy faktisch ausgeführt (Hofmann, Report by the Juries 1862, p. 12), und war auch in den meisten anderen französischen Fabriken, die überhaupt eine Reinigung der Säure vornehmen, in Gebrauch. Dabei bilden sich Baryumsulfat und Schwefelwasserstoff, der im statu nascendi gerade sehr energisch wirkt; auch hat das Verfahren den großen Vorteil, nichts Lösliches in der Säure zurückzulassen. Man hat dagegen eingewendet, daß das Schwefelbaryum rein sein müsse und kein Baryumthiosulfat enthalten dürfe, weil sonst die bekannte Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, mit Ausscheidung von Wasser und Schwefel, vor sich geht; indessen ist dies unbegründet, weil auch das Baryumthiosulfat das Arsen als Schwefelarsen niederschlägt (s. unten) und erst bei einem Überschusse davon, den man ohnehin vermeiden soll, die obige Reaktion eintreten würde.

Nach Mitteilung von K. F. Stahl geht die Anwendung von Schwefelbaryum sehr gut wie folgt: Man verdünnt die Säure auf 40 bis 42° Bé., erwärmt auf 80° und läßt eine Schwefelbaryumlösung von 8° Bé. auf den Boden des Gefäßes fließen, wobei man so manipulieren soll, daß gar kein Schwefelwasserstoff entweicht. Man filtriert dann das Schwefelarsen durch ein Sandfilter, mit einer Unterlage von Quarzbrocken, ab, und kann so auf 0,01 Proz. As herunterkommen. Da aber die Säure beim Stehen im Filter wieder etwas Arsen aufnimmt, so behandelt man sie nochmals mit gasförmigem Schwefelwasserstoff und kommt nun auf 0,005 Proz. As herunter, was man weder mit Schwefelbaryum, noch mit Schwefelwasserstoff für sich allein erreichen soll, sondern nur durch allmähliche Behandlung mit beiden.

b) Schwefeleisen kann man nur in solchen Fällen in der zu reinigenden Säure selbst anwenden, wo der Eisengehalt gar nichts schadet, also z. B. für Säure zum Verzinnen von Eisenblech, zum Verzinken (Galvanisieren) desselben usw. Seine Anwendung ist daher sehr beschränkt.

c) Schwefelnatrium ist viel allgemeinerer Anwendung fähig, obwohl es ebenfalls der Säure einen fremden Bestandteil, Natriumsulfat, zuführt, da dieses für die meisten Verwendungen der Säure unschädlich ist. Man kann es leicht durch Reduktion von Sulfat mit Kohle darstellen und der zu reinigenden Schwefelsäure so lange zusetzen, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Das Filtrieren des Niederschlages erfolgt ganz wie unten ausführlicher beschrieben.

d) Rohes Schwefelcalcium (Sodarückstand) kann genau ebenso wie Schwefelnatrium angewendet werden, mit demselben Nachteil, daß man fremde Substanzen in die Säure einführt.

e) Schwefelammonium wird von Thomson (Engl. Pat. 6215, 1884) zur Niederschlagung von Arsen und Antimon, und zu gleicher Zeit zur Zerstörung der salpetrigen Säure in Kammersäure empfohlen. Er filtriert die Säure dann über fein verteiltes Blei.

f) Natriumthiosulfat oder Baryumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron oder Baryt) werden sehr empfohlen; das letztere ist zwar natürlich kostspieliger, läßt aber wiederum keinen löslichen Körper in der Säure. Die dabei ins Spiel kommende Reaktion ist folgende:

$$As_2O_3 + 3S_2O_3Na_2 = As_2S_3 + 3SO_4Na_2.$$

Nach W. Thorn[1]) wird das Natriumthiosulfat in mehreren Fabriken tatsächlich angewendet, indem man Kammersäure von 50° Bé. auf 70 bis 80° erwärmt und mit der erforderlichen Menge des Reagenses in Lösung oder als Pulver gut durchrührt. Das Schwefelarsen scheidet sich in Flocken aus, welche sich bald zusammenballen und auf den Boden des Behälters sinken; man zieht die klare Säure ab und reinigt neue Mengen in demselben Behälter, bis sich endlich zu viel Schwefelarsen am Boden ansammelt, worauf man es entfernt und auswäscht. Die Ausführung ist äußerst einfach, und wenn ein Überschuß an dem Reagens vermieden wird, so tritt nur wenig schweflige Säure auf. Der durchschnittliche Arsengehalt der Kammersäure von 50°Bé. betrug in einer Fabrik vor dem Reinigen 0,098 Proz., nach dem Reinigen 0,004 Proz. Die gereinigte Säure enthält 0,3 bis 0,4 Proz. Natriumsulfat, was für die meisten Fälle ganz unschädlich ist.

In einigen Fällen ist die Anwesenheit des Natriumsulfats in der Säure unangenehm, und natürlich kann man auf diesem Wege nicht die allerstärkste Säure erhalten. Es ist daher vorzuziehen, Baryumthiosulfat anzuwenden, welches leicht erhalten wird, wenn man mäßig konzentrierte Lösungen von Natriumthiosulfat („Antichlor") und Chlorbaryum mischt; das meiste Baryumthiosulfat schlägt sich in kristallinischer Form nieder und wird durch ein Vakuumfilter von der Mutterlauge getrennt. Die zu reinigende Säure wird auf etwa 80° erwärmt und gut umgerührt (was am besten durch Einblasen von Luft geschehen kann); die nötige Menge Baryumthiosulfat wird eingebracht und die Temperatur auf 80 bis 100° gehalten, bis alles Arsen nach folgender Gleichung niedergeschlagen ist:

$$As_2O_3 + 3BaS_2O_3 = As_2S_3 + 3BaSO_4,$$

wobei also nichts Lösliches in der Flüssigkeit gelassen wird. Der gemischte Schlamm von Schwefelarsen und Baryumsulfat setzt sich schnell ab, wird durch Dekantieren oder Filtration getrennt und ausgewaschen. Wo das Baryumsulfat einen gewissen Wert hat, kann man es leicht durch Kochen des Schlammes mit Kalkmilch wiedergewinnen, wobei das Arsen sich auflöst und aus der Lösung wieder zur Verarbeitung auf gelbes Arsenglas niedergeschlagen werden kann, während das rückständige Baryumsulfat der gewöhnlichen Behandlung auf Chlorbaryum unterzogen wird. Dieses Verfahren wird tatsächlich im großen ausgeführt, kommt aber nicht so billig, wie die Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu stehen und eignet sich nicht so gut zur Reinigung der viel Arsen enthaltenden Säuren.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **217**, 495.

g) Fällung durch Schwefelwasserstoffgas. Dies ist das im großen am meisten übliche Verfahren, dessen erste Erwähnung in einem englischen Patente von Hunt, Nr. 1919 von 1853, geschieht. Die früher zu Oker und Freiberg ausgeübten Verfahren sind in der ersten Auflage dieses Buches, **1**, 437 bis 440, beschrieben und illustriert; vgl. auch Knocke[1]). Hier wollen wir daraus nur die Analysen von Schnedermann für die Säure vor und nach der Reinigung nach jenen Prozessen anführen.

a) Ungereinigte Säure in 10000 Tln.:

		Arsenige Säure	Bleisulfat
Vol.-Gew.	1,832	11,86	3,74
„	1,837	13,19	2,85
„	1,836	14,21	5,21

b) Nach der Reinigung in 10000 Tln.:

Schwefeltrioxyd	7749,10
Wasser	2243,54
Bleisulfat mit Spuren von Kupfersulfat	1,72
Kalium- und Natriumsulfat	1,35
Calciumsulfat	0,58
Ferrosulfat	2,91
Arsenige Säure	0,31
Antimonoxyd	0,49

Die Säure ist völlig frei von Stickstoffverbindungen. Später ist man nach Kerl auf nur 3,15 Tle. arsenige Säure und Antimonoxyd zusammen, und 11,28 Tle. Bleisulfat in 100000 Tln. gekommen.

Jetziges Freiberger Verfahren. Nach gefälliger Auskunft der Königlichen Hüttenverwaltung zu Freiberg enthalten die verhütteten Erze ursprünglich 2 bis 2,5 Proz. Arsen (As), wovon etwa 97 Proz. im Flugstaube bleiben und 3 Proz. in die Kammern gelangen. Die Kammersäure enthält vor der Reinigung meist 0,02, nur ausnahmsweise (1902) bis 0,08 Proz. As; in diesem Zustande wird sie im Gay-Lussacturme und zur Superphosphatfabrikation verwendet. Alle andere Säure wird nach im folgenden genau beschriebenen Verfahren gereinigt und enthält dann nur 0,0002 Proz. As_2O_3.

Ich benutze hierbei hauptsächlich Bodes sehr ausführliche Angaben in Dingl. polyt. Journ. **213**, 25[2]). Nach der früheren Methode mußte man die Schwefelsäure einer dreimaligen Behandlung unterwerfen, ehe die Fällung genügend war, und die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs in Tontöpfen war auch sehr umständlich. Bei Vergrößerung der Produktion mußte man andere Einrichtungen treffen, wie folgt[3]).

1. Darstellung von Schwefelwasserstoff. Dazu wird ein Rohstein erschmolzen, welcher wesentlich aus FeS besteht, und zugleich das in den Rohmaterialien enthaltene Silber auf das Dreifache konzentriert. Die Arbeit wurde früher in einem Gebläseschachtofen ausgeführt (vgl. 2. Aufl. d. W., S. 580), später (1902) in einem Flammofen, der in 24 Stunden drei- oder viermal wie folgt beschickt wird: mit 1400 kg Stückkies, 400 kg Bleischlacken

[1]) Dingl. polyt. Journ. **154**, 185; Wagners Jahresber. 1859, S. 145. — [2]) Wagners Jahresber. 1874, S. 259. — [3]) Dieses Verfahren wurde wesentlich in derselben Gestalt noch im Jahre 1902 ausgeübt, aber ein davon abweichendes, bisher geheim gehaltenes Verfahren soll in Aussig ausgeübt werden.

(enthaltend 30 Proz. SiO_2) und 150 kg Kalkstein, unter Verbrauch von etwa 4000 kg guter Steinkohlen pro Tag. Das Ausbringen an Rohstein (im wesentlichen aus FeS bestehend) ist durchschnittlich 2500 kg pro Tag.

Fig. 372.

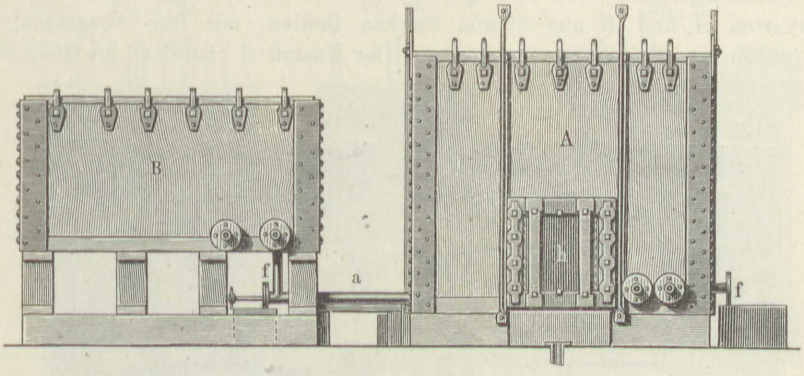


Fig. 373.

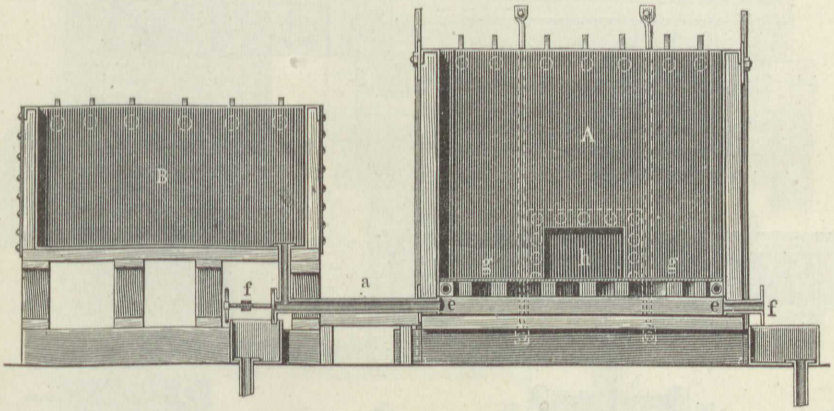
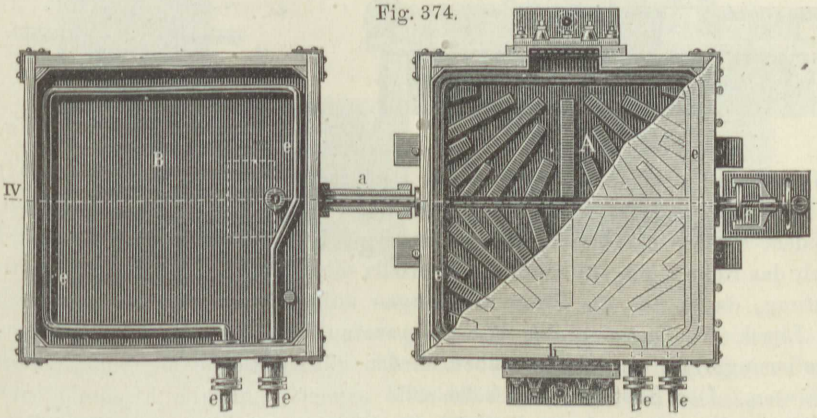


Fig. 374.



Der Rohstein wird in faustgroße Stücke zerschlagen und in die Schwefelwasserstoffentwickler gebracht; diese erhalten 4 bis 5 t auf einmal, was 8 bis 10 Wochen vorhält. Dann fügt man schwache Schwefelsäure von

30 bis 40° Bé. zu (erhalten beim Auswaschen des Schwefelarsens); später geht man auf 20° Bé. herunter. Jeder Apparat erhält täglich 250 kg Säure von 20° Bé. Aus 5 t Rohstein erhält man $7^1/_4$ t Eisenvitriol, dessen Gewinnung aus den schwachen Laugen in bekannter Weise erfolgt. Die Schwefelwasserstoffentwickler sind in Fig. 372 bis 378 näher dargestellt. Es sind Holzkästen *A* und *B* aus 59 mm starken Bohlen, mit Blei ausgekleidet, und durch ein Bleirohr *a* verbunden. Der Kasten *A* (1,699 m im Quadrat,

Fig. 375.

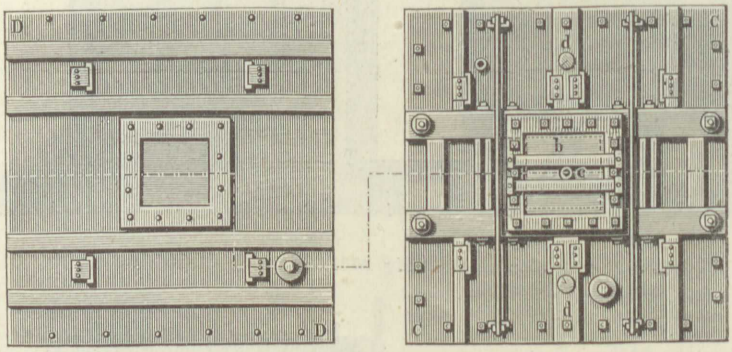


Fig. 376.

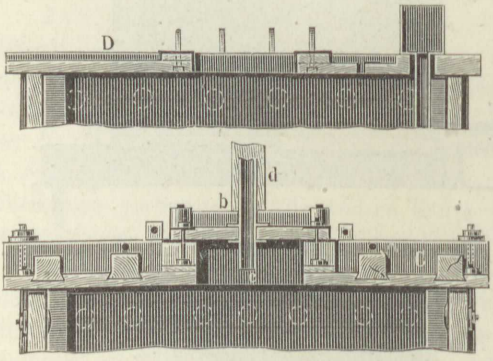


Fig. 377.

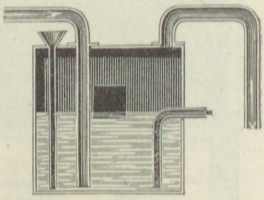
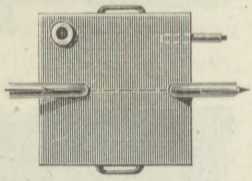


Fig. 378.



1,557 m hoch) wird nach Abnahme des Deckels *C* oder durch das Mannloch *b* mit Rohstein beschickt; der Deckel wird dann durch 30 Schrauben gedichtet, nachdem vorher ein Gummistrang eingelegt ist. Die Schwefelsäure wird durch das Rohr *c* eingefüllt. *B* hat ebenfalls einen Deckel, aber ohne Gummidichtung, da es nur die Eisenvitriollaugen aufzunehmen hat, welche durch den Druck des Gases in den Waschapparaten Fig. 377 und 378 und dem Regulierungsventile hinübergetrieben werden, ganz wie bei den Laboratoriumsapparaten. Der Kasten *A* ist sehr solid armiert, und alle Eisenteile sind überbleit. Dampfrohre *e* verhindern die Bildung von Eisenvitriolkristallen; durch *f* fließen die Laugen ab. Auf dem Boden von *A* wird durch strahlenförmig gestellte Schamottesteine (Fig. 374) ein Rost gebildet, auf dem ein Bleisieb *g* liegt, und auf dieses kommt der Rohstein. Durch die seitlichen

Mannlöcher *h* kann man die silberhaltigen Rückstände auskratzen. Auf je 5 t Kammersäure rechnet man durchschnittlich 75 kg Rohstein.

2. Ausfällung des Arsens. Die Kammersäure von 50° Bé. wird unverdünnt und ohne Erwärmung der Behandlung mit H_2S unterzogen; der

Fig. 379.

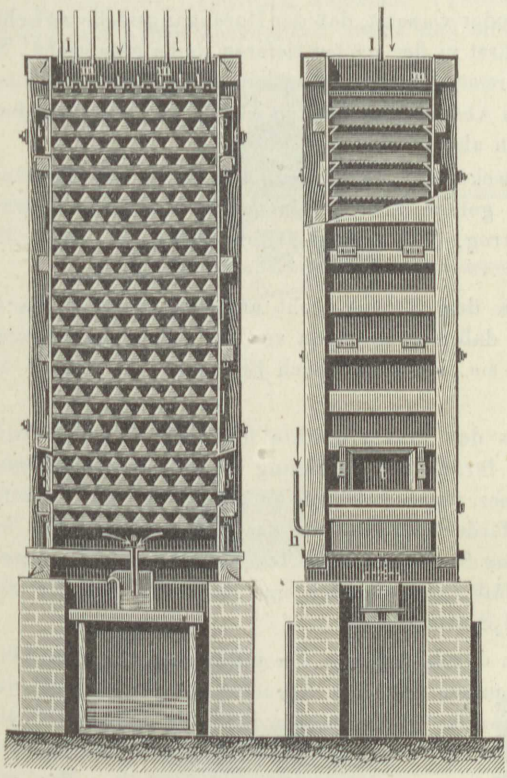


Fig. 380.

Fig. 381.

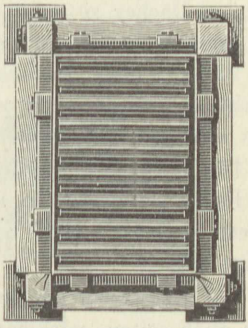


Fig. 382.

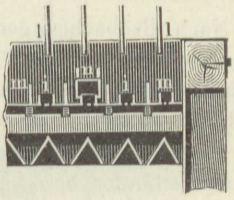


Fig. 383.



Fig. 384.

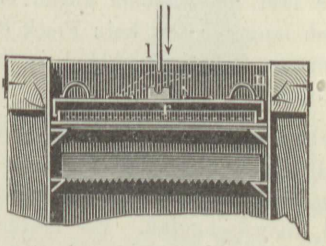
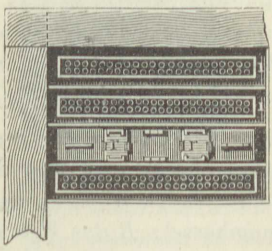


Fig. 385.



Fällapparat reinigt täglich bequem 15 t Schwefelsäure in nur einmaliger Behandlung. Er ist in Fig. 379 bis 385 dargestellt und bildet einen viereckigen Turm von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 4,956 m wirksamer Höhe. Er ist in bekannter (im Original ausführlich beschriebener und aus den Figuren ersichtlicher) Weise aus einem Holzgerüste und Blei von 50 kg pro Quadratmeter errichtet. Der Schwefelwasserstoff tritt unten bei *h* ein, die mitgerissene Luft und der Wasserdampf oben aus. Der Turm ist mit

24 Reihen von /\förmigen Bleidächern von 142 mm Höhe und Basis, aus Blei von gleicher Stärke wie der Turm, ausgefüllt; die unteren Seiten der Dächer sind ziemlich fein sägezahnförmig ausgeführt (Fig. 384). Durch diese Zacken kann die Säure nicht in Strahlen und Fäden, sondern nur in einzelnen Tropfen herabfallen, welche beim Aufschlag auf das nächst tiefere Dach verspritzen und dem Gase große Oberfläche darbieten. In jeder Reihe befinden sich neun Dächer, so untereinander versetzt, daß der Durchgangsstelle zwischen zwei Dächern immer ein Dachfirst in der nächst tieferen Reihe entspricht. Sie sind 992 mm lang, und beiderseits lose auf überbleite Leisten mit je 24 mm Auflage gelegt; der senkrechte Abstand der Leisten ist 177 mm, der Zwischenraum zwischen den Dachreihen also 35 mm.

Die Säure läuft an der Decke bei *l* durch neun Bleiröhren mit Trichtern und Regulierungshähnen ein, gerade über je einem Bleidache mit hydraulischem Verschluß und Kipptrog, deren Einzelheiten in Fig. 384 und 385 gezeigt sind.

Die Bleidächer dürfen in dem Turme nicht angelötet werden, da es, wenn auch selten, vorkommt, daß sich Klumpen von Schwefelarsen zwischen sie festklemmen. Man kann sie bisweilen durch Einlassen von Dampf abschmelzen und entfernen.

Nach Beobachtungen aus der Praxis möchte ich doch die von Bode angegebene Stärke von 50° Bé. für die der Reinigung zu unterwerfende Säure für zu hoch halten. Es ist besser, nur auf 48° Bé. zu gehen, und die Reaktion durch ein wenig Druck zu befördern, indem man das Gas, welches oben aus dem Turme austritt, durch eine Säule von etwa 100 mm Wasser oder besser Kalkmilch hindurchstreichen läßt, was zugleich eine Kontrolle über die vollständige Zurückhaltung des H_2S ermöglicht.

Jedenfalls muß man sich durch Prüfung der unten auslaufenden Säure von deren Arsenfreiheit überzeugen, und falls dies nicht zutrifft, sie nochmals aufpumpen und mit H_2S behandeln. Eine genaue Prüfung kann wie S. 403 erwähnt erfolgen; für Betriebszwecke genügt eine etwa 100 ccm fassende Flasche, deren Kork ein oben fein ausgezogenes Glasrohr enthält. Man gibt die zu prüfende Säure und ein Stückchen reines Zink hinein, zündet nach Austreibung der Luft das Gas an und läßt die Flamme gegen eine reine Porzellanplatte spielen, auf der auch nach längerer Zeit kein Fleck entstehen sollte. Sehr kleine Spuren von Arsen können dann immer noch in der Säure sein, aber kaum eine schädliche Menge davon.

3. Das Filtrieren und Auswaschen des Schwefelarsens wäre auf gewöhnlichem Wege eine sehr umständliche Arbeit. In Freiberg benutzt man dazu folgenden Apparat, der in Fig. 386 bis 388 dargestellt ist. *A* ist der Vakuumkessel, *B* das Filtrier- und Auswaschgefäß. Der erstere ist ein kleiner, ausrangierter Dampfkessel von 0,566 m Durchmesser und 1,699 m Länge. Durch *a* strömt der Dampf aus einem Dampfkessel ein, durch *b* geht die Luft mit dem Kondensationswasser fort, und der Hahn daselbst wird erst geschlossen, wenn schon einige Minuten Dampf durchgegangen ist. Dann wird *b* und darauf *a* geschlossen, und der Kessel kurze Zeit der Abkühlung überlassen, damit sich der Dampf kondensiere. Dann öffnet man den Hahn *c*, der den Vakuumkessel mit dem Raume unterhalb der Filtrierschicht im Kasten *B* verbindet. Dieser ist schon vorher mit der zu filtrierenden Säure

angefüllt worden, und deren Niveau wird immer auf gleicher Höhe erhalten, damit in der sonst frei werdenden Schicht von Schwefelarsen keine Risse entstehen, durch welche Luft eintreten und das Vakuum vernichten würde. Durch mehrmaliges Schließen von *c*, Öffnen von *a* und *b*, Verdrängen der Luft durch Dampf und Abkühlen des Kessels *A* kann man bis auf $^2/_3$ bis $^3/_4$ Atmosphären Überdruck kommen. (Vermutlich würde man mit weniger Dampf und Arbeit auskommen, wenn man eine Luftpumpe anwendete.) Man

Fig. 386.

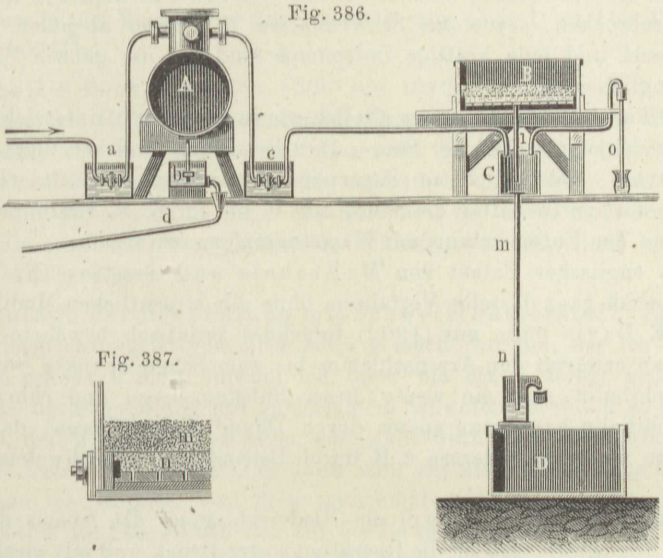
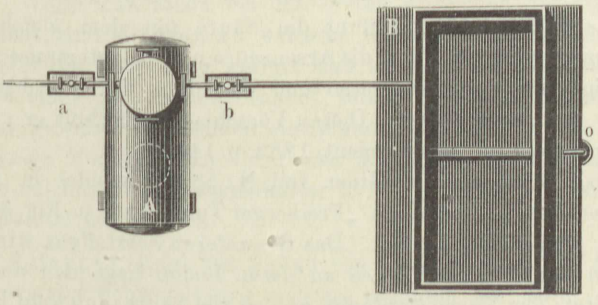


Fig. 387.

Fig. 388.



kann auch mit demselben Vakuumkessel (oder derselben Luftpumpe) eine größere Anzahl von Filtriergefäßen betreiben und diese nach Belieben füllen, auswaschen usw., da der Hahn *c* es erlaubt, jedes derselben zu isolieren.

Die Filtrierkästen *B* selbst sind aus 47 mm starken Bohlen, am Boden noch extra durch eine Bohle *e* (Fig. 388) verstärkt, mit Bleiblech überzogen, von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 0,566 m hoch. Ein doppeltes Pflaster von säurefesten Schamottesteinen läßt eine Rinne, die mit dem angelöteten Abflußrohre *l* kommuniziert. Dieses mündet in das Zwischengefäß *C*, an dessen Deckel Verbindungsröhren mit dem Manometer *o* und dem Vakuum *A*, vermittelst *c*, angebracht sind; *m* führt die Säure nach dem Ablaufgefäß *n*; jedoch muß das Rohr *mn* länger sein als die Höhe einer vom Atmosphären-

druck emporgetriebenen Wassersäule, damit die Säure nicht nach *c* hinüberdringen kann. Über den Schamottesteinen in *B* liegt eine Schicht *n* von gepochten Quarzstücken (Fig. 388), unten von Walnußgröße, oben feinere Graupen, darüber ein fein gelochtes Bleiblech und zu oberst eine Schicht *m* von gepulvertem Schwefelarsen; die ganze Filtrierschicht ist 0,283 m über dem Boden des Gefäßes hoch. Da, wo die Säure einläuft, liegt ein Bleiblech, um die oberste Filtrierschicht nicht zu beschädigen. Alle zwei bis drei Wochen muß man die Schichten *n* und *m* und das Sieb aus dem Gefäße entfernen und die Quarzbrocken, sowie das Schwefelarsen in Wasser abspülen. Mehrere Druckkessel und eine kräftige Luftpumpe sind bei der ganzen Einrichtung unumgänglich nötig.

In Oker arbeitet man ganz ähnlich wie in Freiberg[1]), unterzieht übrigens dort nur denjenigen Teil der Säure einer Reinigung, welcher nicht an Großkonsumenten, namentlich an Superphosphatfabriken verkauft wird. Man findet es dort vorteilhafter, die Säure auf 47 bis 48° Bé zu verdünnen und zur Einleitung der Entwickelung mit Wasserdampf zu erwärmen.

Ein englisches Patent von McKechnie und Gentles (Nr. 3229 von 1877) enthält ganz dasselbe Verfahren, ohne alle wesentlichen Modifikationen.

G. E. Davis teilte mir (1902) folgendes praktisch bewährte Verfahren mit. Man erwärmt den Arsenschlamm bis zum Schmelzpunkte von Paraffin oder Naphthalin, setzt ein wenig dieser Substanzen zu und rührt gut um. Das Naphthalin kann man später durch Dampf abdestillieren; das Paraffin kann man vom Schwefelarsen z. B. durch Behandlung mit Schwefelammonium trennen.

Leroy W. Mc Cay[2]) will die Niederschlagung des Arsens durch H_2S dadurch erleichtern, daß er die Operation unter Druck und mit mechanischem Umrühren ausführt. Die Anwendung von Druck für den vorliegenden Zweck wird auch im Chem. Trade Journ. **36**, 135 (1905) empfohlen.

Kupferschläger[3]) verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, behandelt mit SO_2, um die Arsensäure und Salpetersäure zu arseniger und salpetriger Säure zu reduzieren und läßt dann H_2S durchstreichen, um alles As, Pb und Se zu fällen. Diesen Vorschlag wiederholt er ohne alle Abänderung nochmals im Monit. Scient. 1889, p. 1434.

Falding beschreibt in Miner. Ind. **8**, 583 folgendes in Amerika gewöhnliche Verfahren. Vor einen „Freiberger Turm“ (wie in Fig. 353) kommen eine Anzahl ausgebleite Kästen. Das Schwefelwasserstoffgas wird durch die Säure in den Kästen mittels eines an deren Boden liegenden durchlöcherten Rohres geleitet; der Turm empfängt nur so viel Säure, daß kein H_2S verloren geht. Die Röhren sind in der Art mit den Kästen verbunden, daß jeder derselben als erster oder letzter dienen oder ausgeschaltet werden kann. Nach dem Ausschalten läßt man einen Kasten ruhig stehen, worauf man drei Viertel der Säure ohne weiteres abziehen kann. Der übrig bleibende Schlamm von As_2S_3 und Säure wird durch Quarzbrocken von abgestufter Korngröße in einem Bleikasten filtriert. (Hierbei muß man also H_2S gegen Druck pumpen, statt die Säure zu pumpen; dafür ist aber die Trennung des Schwefelarsens von der Säure leichter als bei dem Freiberger Turme.)

---

[1]) Zeitschr. f. d. chem. Großgew. **1**, 73 und Bräuning, a. a. O., S. 142. — [2]) Chem. Ind. 1889, S. 371. — [3]) Bull. Soc. Chem. **44**, 353.

Die Entfernung von Arsen aus der Schwefelsäure mittels Schwefelwasserstoff wird bei dem Dearsenikator von Davis[1]) bewirkt durch einen liegenden Wäscher, ähnlich den in Gaswerken gebräuchlichen, bestehend aus mehreren innen emaillierten Eisenringen; im Inneren rotiert eine mit Flügeln besetzte emaillierte Welle 40 bis 60mal in der Minute. Die Schwefelsäure fließt im Gegenstrom zu dem H_2S durch die einzelnen Abteilungen und am Ausgange durch ein Filter. Der Überschuß von H_2S wird durch Ätznatron oder Kalkmilch absorbiert. Diese Wäscher reinigen 200 bis 300 t Säure in der Woche; die Säure enthält nur noch 1 bis $1^1/_2$ Tle. Arsen auf 1000000 Tle.

Bithell & Beck (Engl. Pat. 1500 von 1913) verwenden eine ganz aus Blei konstruierte Reihe von übereinanderliegenden Kammern, in welche die Schwefelsäure von oben eintritt und von einer Kammer zur anderen herabläuft. Schwefelwasserstoff tritt in die unterste Kammer durch ein gelochtes Rohr ein und streicht dann durch alle Kammern von unten nach oben mittels Röhren, die mit nach oben gerichteten Schleifen versehen sind, welche das nächste Gasrohr umgeben.

Nachteile der Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Eine merkwürdige Beobachtung ist von einer Seite gemacht worden, der ich durchaus Vertrauen schenken muß, obwohl ich sonst nie etwas derart gehört habe. Wenn man die Behandlung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff so gründlich vornehme, daß wirklich alles Arsen ausgefällt werde (wo also jedenfalls die Säure viel freien H_2S enthält), so kann man sie nicht mehr ohne Gefahr in Bleipfannen eindampfen, weil diese manchmal, aber nicht immer, zerstört werden, wenn die Säure auch nur auf 50° Bé angekommen ist. Zuerst bildet sich an der Linie, wo die Säure und die Luft zusammentreffen, ein weißer Rand; dieser frißt dann weiter nach unten und plötzlich zerfällt die Pfanne zu Pulver. Wenn man schon bei den ersten Anzeichen die Pfanne entleert und auswäscht, und sie dann zu weiterer Konzentration an derselben Stelle beläßt, so geht die Zerstörung weiter; man kann sie nur brauchen, wenn man sie an Stelle einer „schwachen Pfanne“ setzt. (Diese Beobachtung erinnert an die unter gewissen Umständen eintretende Umwandlung des Zinns in eine graue pulverige Modifikation.) Statt der Eindampfung in Bleipfannen wird man also in solchen Fällen vorteilhafter z. B. einen Keßler-Ofen anwenden, wie im 9. Kapitel beschrieben.

Riley & Barnes (Engl. Pat. 25444 von 1901) erhitzen den Arsenschlamm mit konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf 160°, schöpfen den sich bildenden Schwefelschlamm ab, konzentrieren die Lösung und gewinnen daraus beim Abkühlen kristallisiertes Arsensesquioxyd.

Besondere Filter für das Schwefelarsen werden beschrieben von Mackenzie und Mc Lauchlan in Chem. Trade Journ. **42**, 67 (1908) und von G. Bornett & Co. in Cöln in Chem.-Ztg. 1909, S. 119.

Zuweilen treten bei der Behandlung der Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff Explosionen ein. Der 41. Bericht der englischen Alkali-Inspektoren, S. 19, gibt an, daß in einem gewissen Stadium sich ein explosives

[1]) Metall. and Chem. Eng. 1914, p. 354.

Gasgemisch bilde und nicht selten Verletzungen der Arbeiter und Beschädigungen der Apparatur dadurch einträten. Diese explosiven Eigenschaften der Gase werden dadurch verschlimmert, daß in den Gaserzeugungsapparaten infolge der Anwesenheit von metallischem Eisen in dem verwendeten Schwefeleisen Wasserstoff gebildet wird. Auch muß man darauf achten, daß sowohl das Schwefeleisen wie auch die in den Gaserzeugern benutzte Schwefelsäure häufig arsenhaltig sind und sich dann Arsenwasserstoff bildet, dessen enorm giftige Eigenschaften hinlänglich bekannt sind.

Neueste Gestalt des Schwefelwasserstoffverfahrens. Wir wollen nun das Verfahren zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen durch Schwefelwasserstoff beschreiben, wie es in jüngster Zeit in einer der besten Fabriken auf dem Kontinent ausgeübt wurde. Die Kammersäure von 53° Bé wird durch Wasserdampf auf 60° angewärmt, wodurch sie um 0,5° Bé schwächer wird. Dann wird sie aus dem Vorratsbehälter durch einen Injektor weggesaugt und trifft schon in diesem mit Schwefelwasserstoff zusammen, der in folgender Weise erzeugt wird. Eine Lösung von Schwefelnatrium einerseits und Schwefelsäure andererseits werden durch einen Injektor angesaugt und in einen Glaskolben von nur 5 Liter Inhalt eingespritzt, wo sie beim Zusammentreffen augenblicklich Schwefelwasserstoff abgeben. Die Entwickelung dieses Gases hört in demselben Augenblicke auf, wo man den Injektor abstellt, so daß man es nie mit größeren Mengen von H_2S zu tun hat. In dem Injektor selbst wirkt der H_2S schon auf die zu reinigende Säure, in der beim Herauskommen sämtliches Arsen, bis auf eine Spur, als As_2S_3 suspendiert ist. Man geht absichtlich nicht unter 0,005 Proz. As hinunter, da eine absolut von Arsen freie Schwefelsäure zu stark auf das Blei der Konzentrationspfannen wirkt (s. unten). Die Trennung des Niederschlages von A_2S_3 von der Säure ist keine ganz leichte Sache. Sie gelingt am besten dadurch, daß man ein wenig geschmolzenes Paraffin in die trübe Säure gießt und durch eine Luftbrause damit verrührt. Das Paraffin bildet mit dem Schwefelarsen Klumpen von der Konsistenz wie Butter, die auf der Oberfläche der Säure schwimmen und leicht abzuschöpfen sind; nur eine kleine Spur von Paraffin bleibt zurück. Die Klumpen von Paraffin + Schwefelarsen werden mit einer Lösung von Schwefelnatrium behandelt; das Paraffin schwimmt dann auf dieser und kann von neuem benutzt werden. Die dabei entstehende Lösung von Natriumsulfarsenit wird durch Schwefelsäure zersetzt, und das As_2S_3 läßt sich nun leicht durch Filtration von der Flüssigkeit trennen. Es wird gewaschen, getrocknet und auf 150° erhitzt, wodurch es zusammensintert; in diesem Zustande geht es in den Handel.

Im Chemical Trade Journal **38**, 87 f. (1906) findet sich die Beschreibung einer Anlage zur Entfernung des Arsens aus Schwefelsäure mit einer Abbildung, praktisch in Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden. Wir vermerken daraus nur, daß die Säure behufs Entfernung des Arsens mit einem Volumgewicht von 1,55 angewendet wird, und daß 90 Proz. davon mit dem Vol.-Gew. 1,54, 10 Proz. mit 1,25 bis 1,30 Vol.-Gew. wiedergewonnen werden. Die Verdünnung entsteht durch das beim Waschen des Niederschlages verwendete Wasser. Man darf nicht unter Vol.-Gew. 1,5, besser 1,525 hinuntergehen, da sonst das Eisen der Apparate angegriffen werden würde. Andererseits ist es bei einem Volumgewicht von 1,60 schwierig, das Arsen völlig

niederzuschlagen. Das gewonnene Schwefelarsen enthält nach dem Auswaschen und einigem Trocknen:

	a	b
Schwefelarsen, As_2S_3	43,02	51,20
Freien Schwefel	17,03	6,00
Schwefelantimon	1,11	1,40
Schwefelblei	0,76	0,38
Schwefelwismut	0,35	0,29
Schwefelkupfer	0,69	0,22
Schwefeleisen	1,87	6,02
Calciumsulfat	0,90	0,13
Schwefelsäure	14,20	13,00
Organische Substanz, Unlösliches	2,01	6,00
Wasser usw.	18,06	15,00
	100,00	99,64

Es ist sehr giftig und darf nicht auf den Schutthaufen geworfen werden. Schon die kleine in einer einzelnen Fabrik gewonnene Menge ist schwer zu verwerten.

Nach derselben Quelle, S. 90, fand sich in einer gewöhnlichen Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,70:

Arsentrioxyd, As_2S_3	3,18 g im Liter
Arsenpentoxyd, As_2S_5	2,56 „ „ „
Chlorwasserstoff, HCl	0,08 „ „ „
Salpetrige Säure, N_2O_3	0,52 „ „ „
Ferrosulfat, $FeSO_4$	0,56 „ „ „
Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$	0,46 „ „ „
Pb, Zn, Cu, Sb, Bi, Se	Spuren

In demselben Journal **42**, 60 (1908) wird angegeben, daß die oben erwähnte Arsen-Entfernungsanlage von Davis Brothers, 66 Beausgate, Manchester, gebaut wird und in vielen englischen Fabriken eingerichtet, auch neuerdings wieder verbessert worden ist.

Dieser Apparat von Davis[1]) besteht aus einer eisernen, in mehrere Abteilungen geteilten Trommel, ausgefüttert mit einem Spezialemail, das der Schwefelsäure bis 200° Widerstand zu leisten vermag. Innerhalb jeder Abteilung befindet sich ein emaillierter Ventilator, dessen Flügel zu einem Viertel in die Säure tauchen. Die Ventilatoren sind an einer gemeinsamen Welle angebracht, machen 40 bis 60 Umdrehungen in der Minute und zerstäuben die Säure, um sie der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs möglichst vollständig auszusetzen; andererseits halten sie die Säure in ständiger Bewegung, so daß das Arsensulfid sich nicht absetzt. In jeder Abteilung befinden sich Überlaufvorrichtungen, so daß die Säure alle Abteilungen der Reihe nach durchströmt, ehe sie in einen Filterbehälter austritt, wo das Schwefelarsen von der Säure getrennt und der überschüssige H_2S von Ätznatron oder Kalkmilch absorbiert wird. Ein Apparat für 200 t Wochenleistung erfordert eine Grundfläche von nur 2,0 × 1,5 m.

Die Darstellung von Schwefelwasserstoff kann man, wo nicht, wie in Freiberg (s. oben, S. 1040) ein „Stein“ leicht erhältlich, aber eine Sodafabrik in der Nähe ist, in billiger Weise aus Sodarückstand bewirken. Hartmann

[1]) Metall. and Chem. Eng. **12**, 353 (1914).

stellt jenes Gas dar, indem er Pyritofengase durch einen mit glühendem Koks gefüllten Schachtofen leitet. Wenn die Temperatur zu sehr gesunken ist, so unterbricht man den Strom von SO_2 und bläst Luft ein, bis durch Verbrennung von Koks die Hitze wieder gestiegen ist. Oder aber man mischt das unreine Schwefeldioxyd mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen und läßt das Gemisch durch glühende Retorten streichen (D. R.-P. Nr. 9275).

In einer amerikanischen Fabrik fand ich Schwefelwasserstoff für den vorliegenden Zweck dargestellt durch Zersetzung von speziell dazu fabriziertem Schwefelnatrium mit Schwefelsäure.

Whitehead und Gelstharpe (Engl. Pat. 18940 von 1894) wollen den H_2S zu diesem Zwecke durch verdünnte Salzsäure aus Sodarückstand darstellen. Das hierbei entstehende Gemisch von H_2S, SO_2 (neben H_2S!) und atmosphärischer Luft soll angeblich besser als reiner H_2S wirken. (Dieses Verfahren ist natürlich nicht patentierbar, da die Anwendung von so erzeugtem Schwefelwasserstoff unter anderen schon in meinem Handbuche an der oben erwähnten Stelle erwähnt war: die englische Ausgabe des betreffenden Bandes war sogar schon 1891 erschienen! Auch daß der Sodarückstand zu diesem Zwecke „teilweise oxydiert" angewendet werden soll, begründet keinen Patentanspruch, da er dies in der Praxis eben immer gewesen ist und sein muß. Aus dem Patente könnte höchstens der von den Erfindern angewendete, in keiner Weise hervorragend günstig konstruierte Apparat übrig bleiben.)

Kosten. Falls man Schwefeleisen ankaufen muß und die Eisenlösung aus dem Schwefelwasserstoffapparat fortlaufen läßt, wird die Entfernung des Arsens etwa 5 ℳ pro Tonne Säure kosten. Dies wird sich ganz bedeutend verringern, wenn man das Schwefeleisen selbst herstellt und die Eisenlösung auf Eisenvitriol ausnützt, und falls man das Schwefelarsen günstig verkaufen kann, so wird vielleicht sogar ein kleiner Gewinn entstehen.

In England wird notorisch (mißbräuchlicherweise) als „brimstone acid" nicht nur, wie es der Name besagt, Säure aus Rohschwefel, sondern häufig auch solche aus Gasschwefel oder Schwefelkies verkauft, die man mit Schwefelwasserstoff von Arsen befreit hat. Eine solche Säure wird ja auch frei von Stickstoffsäuren, Blei, Selen usw. sein, aber doch der Säure aus Rohschwefel gegenüber zuweilen durch Eisengehalt nachstehen.

Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen.

Schon bei der Reinigung der Schwefelsäure von Arsen ist angeführt worden, daß dabei auch die Stickstoffsäuren meist gleichzeitig entfernt werden, und zwar immer, wenn die Reinigung durch Schwefelwasserstoff geschieht. In der Mehrzahl der Fabriken wird freilich eine solche Reinigung von Arsen gar nicht ausgeführt; auch ist für fast sämtliche Verwendungen der Schwefelsäure der geringe Gehalt an Stickstoffverbindungen, welchen die Kammersäure besitzt, so unwesentlich, daß eine Entfernung derselben ganz unnötig ist. In allen Fällen jedoch, wo die Schwefelsäure in Platinapparaten konzentriert werden soll, muß sie möglichst von Säuren des Stickstoffs befreit werden, weil sie, wie wir später sehen werden, im anderen Falle das Platin viel stärker angreift. Es wird, seitdem dies bekannt ist, eine solche Reinigung auch wohl stets unternommen. Dafür sind nun verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

1. Behandlung mit Schwefeldioxyd. Payen hat dazu eine Vorrichtung angegeben, bestehend aus einer Bedeckung der ersten Konzentrationspfanne mit Scheidewänden, welche das Gas zweimal hin und her zu gehen zwingen, und worin nun Schwefeldioxyd von den Röstöfen zirkuliert. Auch soll man statt dessen eine überwölbte Pfanne anwenden können. Dieser Apparat genügt aber nur sehr unvollkommen zur Erreichung des Zweckes, weil dabei die Berührung des Schwefeldioxyds mit der Kammersäure zu oberflächlich ist. In wirklich vollkommener Weise kann der Zweck in allen Fabriken erreicht werden, die mit dem Gloverturme arbeiten; man kann die Säure darin nicht nur vollständig denitrieren, sondern ihr sogar einen kleinen Gehalt an schwefliger Säure geben, wobei sie das Platin am wenigsten angreift (s. unten Scheurer-Kestners Versuche); leider aber kann man die Gloverturmsäure ihres großen Eisengehaltes wegen meist nicht zur Konzentration in Platin verwenden (vgl. S. 913).

In manchen Fabriken ist hierzu eine kleine Vorkammer bestimmt, in der am Boden mehrere an abwechselnden Enden offene Scheidewände angebracht sind, so daß die von der nächsten (großen) Kammer herkommende Säure einen langen Umweg machen muß, ehe sie an der Stelle ankommt, wo sie zum Gebrauch abgezogen wird. Dies geschieht in der Absicht, die Kammersäure vollständig zu denitrieren und sie schweflig zu machen, indem die frischen Röstgase auf diese Säure mit voller Stärke einwirken. Die so behandelte Säure wird dann zur Konzentration in Platinblasen verwendet. Die Entfernung des Salpeters (und zugleich auch des Selens) wird noch vollständiger erreicht, wenn man mittels eines Injektors Röstgase in fein verteilten Strahlen durch die Säure bläst und dann die Ablagerung des Schlammes durch Führung der Säure in langen Kanälen bewirkt.

2. Behandlung mit Schwefel ist von Barruel vorgeschlagen worden. Man wendet ihn als Schwefelblumen an, die man, in Kapseln aus gebranntem Ton gefüllt, in die erste Pfanne einsetzt, in der die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Schwefels steigt (?) und in der die Schwefelsäure am wasserreichsten ist. Man muß dabei mit Sorgfalt verfahren und besonders darauf achten, daß kein überschüssiger Schwefel in die nachfolgenden Pfannen gelangt, weil starke, heiße Schwefelsäure bekanntlich durch Schwefel zu SO_2 reduziert wird, wobei auf 1 Tl. S $6^1/_8$ Tle. SO_4H_2 verloren gehen. Nach Bode[1]) ist jedoch dieses Verfahren mangelhaft; so lange der Schwefel noch als Pulver vorhanden ist, ist seine Wirkung sehr gering, während das Blei von den Stickstoffsäuren schon angegriffen wird. Später, mit zunehmender Temperatur, schmilzt der Schwefel und gelangt in Tröpfchen an die Oberfläche der heißen Säure, wo er zum größten Teile verbrennt und als SO_2 in die Luft entweicht.

3. Die Anwendung von organischen Substanzen. Oxalsäure wird dazu von Löwe empfohlen. Wackenroder hat Zucker vorgeschlagen. Skey empfiehlt Schütteln mit Holzkohle, jedoch nur für verdünnte Säure[2]). Olivier wendet etwas Alkohol in den Bleipfannen an[3]).

Keines dieser Mittel wird in der Großpraxis angewendet.

4. Ammoniumsulfat ist zu dem betreffenden Zwecke von Pelouze vorgeschlagen worden[4]) und hat sich am meisten bewährt. Man kann damit

[1]) Gloverturm, S. 3. — [2]) Chem. News **14**, 217. — [3]) Rapports du Jury international **7**, 35 (1876). — [4]) Ann. Chim. Phys. **77**, 52.

die Schwefelsäure so vollständig von Säuren des Stickstoffs befreien, daß sie sich durch den ersten Tropfen Chamäleonlösung rot färbt. Dabei entweicht Stickstoff nach folgenden Gleichungen:

$$N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 4N$$
$$2SO_5NH + 2NH_3 = 2SO_4H_2 + 2H_2O + 4N$$
$$3NO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 7N$$
$$3NO_3H + 5NH_3 = 9H_2O + 8N.$$

Dieses Mittel wird jetzt allgemein für die zur Konzentration in Platin bestimmte Säure angewendet. Es genügen bei normalem Gange 0,1 bis 0,5 kg davon zur Reinigung von 100 kg Säure. Zuweilen scheint aber der Zusatz von Ammoniumsulfat in einem widersinnigen Überschusse zu geschehen; Gintl[1]) fand in sogenannter „chemisch reiner Schwefelsäure" einmal 5 Proz. Ammoniak.

Pattinson[2]) empfiehlt die Behandlung mit Ammoniumsulfat auch für die zur Erzeugung von Kohlensäure in der Fabrikation von moussierenden Getränken bestimmte Schwefelsäure, da schon eine sehr geringe Menge von salpetriger Säure (0,026 Proz. N_2O_3) bewirkt, daß das Getränk trübe und der Geschmack der zugesetzten Ingweressenz u. dgl. zerstört wird.

Lunge und Abenius[3]) haben gezeigt, daß salpetrige Säure, d. h. Nitrosylschwefelsäure, durch die dem Verhältnis $1NH_3$ zu 1 Säurestickstoff entsprechende Menge Ammoniak beim Kochen schon in fünf Minuten vollständig zerstört wird, sowohl in 66grädiger wie in 60grädiger Schwefelsäure. Dagegen ist Salpetersäure weitaus beständiger und verlangt bei konzentriertester Schwefelsäure halbstündiges Kochen mit einem Äquivalent von Ammoniumsulfat, bei 60grädiger Säure aber vielstündiges Kochen mit großem Ammoniaküberschuß. Mithin sollte die Verunreinigung der Schwefelsäure mit Salpetersäure in der Fabrikation unbedingt verhütet werden, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen konzentriert werden soll, in die trotz aller Vorsicht etwas HNO_3 gelangen würde, während man die salpetrige Säure in jedem Stadium schnell und leicht durch Ammoniak entfernen kann.

5. Nach Grégoire[4]) soll man die Schwefelsäure in einem Kolben mit dem gleichen Volum destillierten Wassers verdünnen und lebhaft bis zur Konzentration kochen. Sollten nach dieser Behandlung noch Spuren nitroser Verbindungen in der Säure bleiben, so wiederholt man das Verfahren (welches kaum zum Ziele führen wird!).

Entfernung des Selens.

Wir haben schon an verschiedenen Stellen (S. 117, 398, 599) erwähnt, daß Selen häufig im Schwefelkies vorkommt und dadurch in die Bleikammern gelangt. Sein Vorkommen im Flugstaub und im Kammerschlamm ist wohlbekannt; in der Handelsschwefelsäure ist es von Davis[5]) und von Lunge[6]) nachgewiesen worden.

Wir wollen nun darüber mehr ins Einzelne gehen, worin wir sehr durch die Mitteilungen von Littmann in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1039 ff. und 1081 unterstützt werden.

---

[1]) Wagners Jahresber. 1880, S. 259. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 706. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 609. — [4]) Bull. soc. chim. belg. 1914, S. 32; Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 1243. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 157. — [6]) Chem. Ind. 1883, S. 128.

Selen kann eine vorübergehende oder dauernde Mißfärbung der Schwefelsäure verursachen und auch andere Unannehmlichkeiten bereiten. Bekanntermaßen wird es von Salpetersäure nur bis zu SeO_2, selenige Säure, oxydiert, deren Lösungen durch Schwefeldioxyd zu metallischem Selen reduziert werden. Man findet aber in den Kammern häufig SeO_2, wo man freies Selen erwarten würde, und umgekehrt. Freies Selen tritt in mehreren Modifikationen auf, von denen die rote uns am meisten interessiert, da diese bei der Reduktion von SeO_2 durch SO_2 bei mäßiger Wärme entsteht; das Selen tritt dann als ziegelrotes Pulver oder im Falle von größeren Mengen als eine voluminöse Gallerte auf. Bei Temperaturen oberhalb 80 bis 90° geht es in die metallähnliche, schwarzgraue Modifikation über, abgesehen von einer sehr kleinen Menge, die mit brauner Farbe in Lösung bleibt. Wir kennen das Selen auch im kolloidalen Zustande und als eine grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Selensäure, $H_2S_2O_4$, entsteht nur durch die stärksten Oxydationsagenzien und kommt unter normalen Umständen in den Bleikammern nicht vor, trotz der gegenteiligen Annahme von Winteler[1]).

Das im Schwefelkies vorhandene Selen verbrennt natürlich zunächst zu SeO_2, aber der enorme Überschuß von Schwefeldioxyd muß es zu freiem Selen reduzieren. Doch fand Littmann im Gloverturme neben freiem Selen auch SeO_2 in wechselnden Mengen. Das freie Selen tritt hier teilweise als ein dunkelroter Schlamm, teilweise gelöst in der Gloversäure auf, der es eine blutrote Farbe erteilt und aus der sich bei der Abkühlung das meiste mit hellroter Farbe abscheidet. Nach Littmann ist aber im Gloverturme das meiste Selen als SeO_2 vorhanden, infolge der Anwesenheit von kleinen Mengen nitroser Verbindungen, die der denitrierenden Wirkung des Turmes entgehen. Diese SeO_2 wird schon durch Verdünnung der Säure zu freiem Selen reduziert und erteilt der Säure eine rote Farbe. Wenn man solche rote Gloversäure im Gay-Lussacturme aufgibt, so verschwindet die rote Farbe, indem das Selen durch die nitrosen Verbindungen zu SeO_2 oxydiert wird. — Der Gloverturm hält höchstens 20 Proz. des Selens zurück; 80 Proz. desselben gehen in die Bleikammern und werden dort zuerst in dem roten Zustande von freiem Selen, weiterhin wieder als SeO_2 gefunden. Die auf die Gegenwart von freiem Selen zurückzuführende rote Färbung der Kammersäure tritt dann auf, wenn zu wenig „Salpeter" in den Kammern ist, und das Selen findet sich dann im Kammerschlamm. Die Hinterkammer enthält nur SeO_2, außer in Fällen ganz besonderer Armut an Salpeter, wo dort auch freies Selen vorkommt. — Während der Konzentration von Kammersäure, die sowohl SeO_2 wie auch freies Selen enthält, kann ein Teil des Selens durch Reduktion der SeO_2 mittels Holzkohle entfernt werden, aber wenn es nicht auf mechanischem Wege weggebracht wird (was keine leichte Sache ist), so geht es wieder in Lösung und teilt der Säure eine grüne Färbung mit, herrührend von der Bildung der Verbindung $SeSO_3$; wenn die Konzentration der Säure 96,5 Proz. H_2SO_4 überschreitet, so verschwindet die grüne Farbe, indem wieder SeO_2 entsteht. Es ist schwer zu sagen, ob das Selen mehr Schaden in der grünen Säure oder in der höher konzentrierten farblosen Säure anrichtet, aus der es durch Verdünnung sofort niedergeschlagen wird. Die Lösung des Selens in Form der grünen Verbindung beginnt bei 65° und hört etwa bei 140° auf;

[1]) Chem.-Ztg. 1905, Nr. 96.

bei der weiteren Erhitzung im Konzentrationsapparate wird diese Verbindung wieder zerstört, anfangend von 210° und vollständig bei 260 bis 280°, und solche Säure enthält dann nur farbloses SeO_2. Die überdestillierende Säure enthält im ersten und im letzten Stadium der Konzentration kein Selen, wohl aber in dem mittleren Stadium. Littmann schreibt einen Teil des im Laufe der Zeit bei dem Platinapparate auftretenden Angriffes dem in der Säure aufgelösten Selen zu. Konzentrierte Schwefelsäure verliert ihr Auflösungsvermögen für Selen, wenn man sie vorsichtig und unter beständiger Abkühlung auf 84,5 Proz. H_2SO_4 verdünnt, daher bildet das Hydrat H_2SO_4, H_2O dafür den Grenzpunkt.

Littmann zieht aus seinen Untersuchungen die folgenden Schlüsse: 1. Unter gewöhnlichen Bleikammerbedingungen werden alle dort vorkommenden Modifikationen des Selens zu seleniger Säure oxydiert, wo eine Bildung von Nitrosylschwefelsäure stattfindet und auch überall da, wo diese vorwiegend durch Hydrolyse zersetzt wird; ein gleichzeitig vorhandener Überschuß an SO_2 hat keinen wesentlichen Einfluß. 2. Der Hauptanteil des von der Abröstung bis zur vollendeten Schwefelsäurebildung mit den Gasen fortgeführten Selens kann intermediär nur eine leichtflüchtige, labile Selenverbindung von niedrigerer Oxydationsstufe, wahrscheinlich SeO, sein, die je nach dem Vorwiegen von SO_2 oder von nitrosen Gasen in ihrer Umgebung entweder zu elementarem Selen reduziert oder zu SeO_2 oxydiert wird, und dies in wiederholt umkehrendem Spiele. An Molekel von SO_2 oder SO_3 gebunden, ist diese Verbindung längere Zeit beständig und, in nitrosefreier Schwefelsäure gelöst, bei einem gewissen, von Wechseln der Konzentration und der Temperatur weniger beeinflußten Gleichgewichtszustande. Es ist zwar weder Littmann selbst, noch anderen gelungen, dieses viel gesuchte SeO zu isolieren, aber es würde die Gegenwart von Selen in den Kammergasen und an anderen Orten erklären, wo man die Existenz weder von freiem Selen noch von SeO_2 annehmen kann. Das Selen existiert in der Kammersäure auch in Form einer Sulfoverbindung, die von verschiedenen Chemikern untersucht worden ist, ohne daß man zu einer bestimmten Formel dafür gekommen wäre. Littmann erörtert diesen Gegenstand ausführlich, sowie auch die Bedingungen, wie man die Produktion von Selen in den Bleikammern vermehren könnte, wenn ein größerer Bedarf darin eintreten sollte, z. B. durch möglichste Verminderung des Salpeterverbrauches. Das im Schlamme des Gloverturmes und der Kammern vorkommende Selen wird in vorteilhafter Weise in folgender Weise hergestellt[1]): Der Schlamm wird mit konzentrierter Schwefelsäure und einer dem Selengehalte entsprechenden Menge Natronsalpeter versetzt und das Gemisch, anfangs bei einer nicht unter 85 Proz. H_2SO_4 gehenden Verdünnung, gut durchgerührt; hierauf folgt Behandlung mit Wasserdampf, bis die Säure etwa 30° Bé zeigt, und sodann werden etwa noch vorhandene Stickstoffoxyde mittels eines Luftstromes entfernt. Aus dem Filtrate samt Waschwässern wird nach Zusatz von etwas HCl oder NaCl das Selen durch einen gereinigten Strom von Kiesofengasen als rote Gallerte gefällt, die durch vorsichtiges Erwärmen zu einer kompakten Rosette zusammengeballt wird; nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei etwa 105°

[1]) In Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1329, erklärt L. Deutsch, daß das im Text beschriebene Verfahren nicht von Littmann, sondern von ihm selbst ausgearbeitet worden sei.

zeigt das Produkt einen Gehalt von etwa 99 Proz. Se, mit ein wenig $PbSO_4$ und SiO_2. Durch Extraktion derselben oder Sublimation der Rosetten läßt sich ein chemisch reines Produkt erzielen.

Littmann erörtert weiterhin die qualitativen und quantitativen Analysenmethoden für Selen, worüber schon früher (S. 117 und 411) berichtet worden ist.

Wie schon in den früheren Auflagen dieses Werkes angegeben, ist das gewöhnlichste Verfahren zur Zerstörung der durch einen Selengehalt verursachten roten Färbung der Schwefelsäure der Zusatz von ein wenig Salpetersäure, von der allerdings irgend welcher Überschuß für viele Zwecke sehr schädlich sein würde. Daher zieht Le Roy[1]) vor, eine schwefelsaure Lösung von Kalium- oder Natriumpermanganat bei einer Temperatur von 50 bis 60° zuzusetzen, wovon höchstens 10 g pro Tonne Säure erforderlich ist. Die durch überschüssiges Permanganat entstehende Rosafärbung wird durch Zusatz von Oxalsäure beseitigt.

F. Schultz[2]) gibt an, daß ein mit 0,5 Proz. Selen enthaltender Schwefelsäure raffiniertes Petroleum im Vergleich mit dem durch reine Schwefelsäure raffinierten eine entschieden gelbe Farbe zeigt. Selendioxyd zeige dies noch deutlicher als das Element Selen. Diese Färbung des Petroleums wird auch nicht durch dessen weitere Behandlung mit reiner Säure beseitigt. Vermutlich wirkt hierbei das Selen direkt als ein Oxydationsmittel, ähnlich wie Salpetersäure und salpetrige Säure, die eine ähnliche, aber entschieden stärkere Wirkung als SeO_2 zeigen.

Die Darstellung des Selens als Handelsprodukt wird in dem die Nebenprodukte der Schwefelsäure behandelnden Kap. 13 beschrieben werden.

Reinigung der Schwefelsäure durch spezielle Methoden (Elektrolyse usw.)

Blei, Eisen (und Arsen) soll man durch Elektrolyse entfernen können[3]).

Askenasy (D. R.-P. Nr. 86977) unterwirft konzentrierte Schwefelsäure einige Zeit der Elektrolyse und läßt die Produkte der letzteren auf die Säure zurückwirken. Darunter befindet sich Ozon, welches die organischen Substanzen und die Salzsäure zerstört, letztere unter Bildung von Chlor. Ferner fein verteilter Schwefel, der die Stickstoffsäuren zerstört, und Schwefelwasserstoff, der ebenso wirkt und auch die vorhandenen Metalle niederschlägt. Dies findet nur bei konzentrierter Säure statt. Die Elektrolyse wird bei gewöhnlicher Temperatur oder wenig darüber ausgeführt, mit Bleielektroden, ohne Diaphragma und unter Bewegung der Flüssigkeit, womit man beginnt, nachdem der Strom einige Zeit in der Ruhe eingewirkt hat. Die Stromdichte sollte 1 bis 2 Amp. pro Quadratdezimeter und die Spannung 6 Volt sein. Nach einigen Stunden ist die Säure farblos; sie wird dann nötigenfalls aufgewärmt, um den Niederschlag zusammenzuballen, oder aber verdünnt und dann filtriert.

Blei wird nach Teed durch Salzsäure entfernt (Engl. Pat. 17612 von 1887)

[1]) Monit. scient. 1901, S. 406. — [2]) Chem.-Ztg. 1911, S. 1129. — [3]) Journ. of the Franklin Institute V, S. 65.

Fluorwasserstoff entfernt Nicklès durch Verdünnung der Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser und Erwärmung während 15 Stunden, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers.

Gefärbte Säure.

Eine braune Färbung findet sich bei Schwefelsäure bis zu einem Gehalt von etwa 80 Proz. so häufig, daß in England für eine Säure von etwa 1,7 Vol.-Gew. die Bezeichnung „Brown oil of vitriol" allgemein angewendet wird. Diese Färbung wird bei der höheren Konzentration der Säure zerstört; ebenso, aber nicht immer vollständig, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff (s. oben).

Von der roten Färbung der Schwefelsäure, die von einem Selengehalte herrührt, haben wir schon oben, S. 1053, gesprochen. Nörrenberg[1]) behauptet, daß die zuweilen bei 60grädiger Säure des Handels vorkommende rote Färbung durch die Berührung von schwach nitroser Säure mit dem Eisen der Behälter entstehe. Das Eisen wirkt auf die salpetrige Säure, wobei Stickoxyd gebildet wird, das sich in der gleichzeitig entstehenden Eisenvitriollösung mit roter Flamme auflöst. Oxydierende Reagentien heben die Färbung auf, indem das Oxydulsalz dadurch in Oxydsalz und das NO in N_2O_3 übergeht. Vollständig denitrierte Säure nimmt bei Aufbewahrung in eisernen Behältern keine Farbe an; ebensowenig auch 66grädige Säure, welche viel weniger auf Eisen wirkt als 60grädige. Dieselbe Farbe kann in den kleinen Vorkammern auftreten, wo die schweflige Säure vorherrscht und Eisen als Flugstaub zugegen ist, so daß die Bedingungen zur Entstehung einer Lösung von NO in $FeSO_4$ vorhanden sind. In der Hauptkammer, wo die nitrosen Gase vorherrschen, zeigt sich jene Färbung nie, weil hier das Eisen als Oxydsalz vorhanden sein muß.

Reine, hellgefärbte Schwefelsäure, frei von Arsen und Eisen, stellt Girod (Engl. Pat. 17157 von 1911) dadurch her, daß er die Röstgase mechanisch reinigt, sie noch heiß über nitrose Schwefelsäure, der ein wenig Salpetersäure beigemengt ist, streichen läßt, darauf die nitrose Schwefelsäure denitriert, etwa anwesende arsenige Säure oxydiert, die Gase durch Waschtürme gehen läßt und dann dem Bleikammerprozeß unterwirft.

Sehr dunkelgefärbt ist der Säureteer, d. h. die bei der Reinigung von Mineralölen entstehende sehr verunreinigte Säure, deren Behandlung im 9. Kapitel beschrieben werden wird. Waring und Breckenridge (Amer. Pat. 643578) wollen diese Säure durch Zusatz der gerade erforderlichen Menge von Natriumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur reinigen.

Von der Färbung der Säure durch den Koks im Gay-Lussacturm und im Gloverturm ist schon S. 857 und 913 die Rede gewesen.

Die Farbe der Abgangssäure von Nitrierungsoperationen (Nitroglycerin, Nitrocellulose, Nitrobenzol usw.) kann auch sehr dunkel sein, aber diese Säure kommt nie in den Handel. Sie wird meist in den Fabriken denitriert, wo sie entstanden ist und wo es auf die Färbung der wiedergewonnenen Säure nicht ankommt.

---

[1]) Chem. Ind. 1890, S. 363.

Darstellung von ganz reiner Schwefelsäure.

Hayes hat vorgeschlagen[1]), die aus den Bleipfannen kommende Schwefelsäure von 1,76 Vol.-Gew. mit genug Salpeter zu versetzen, um den größten Teil aller etwa vorhandenen Salzsäure zu zerstören, sowie die schweflige und arsenige Säure vollständig zu oxydieren, und durch Zusatz von $^1/_{300}$ Ammoniumsulfat die salpetrige Säure usw. wieder zu zerstören; dann bis 1,78 Vol.-Gew. zu verdampfen, etwas Bleioxyd zuzugeben, in Bleigefäßen abkühlen und klären zu lassen, und die klar abgezogene Säure in flachen Bleigefäßen auf -18^0 abzukühlen. Dabei kristallisiert dann das Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ heraus; man dekantiert die Mutterlauge, welche alle Unreinigkeiten enthalten soll, von den Kristallen (es sind vierseitige Prismen mit oft 25 mm breiten und 32 mm langen Flächen), wäscht diese mit reiner Säure ab, schmilzt sie in reinen Bleikesseln und verwendet sie in diesem Zustande oder konzentriert sie weiter in einer Platinblase. Dieses Verfahren sollte die Rektifikation ersparen, hat aber keinen Erfolg gehabt; es ist umständlich und liefert dabei gar keine vollkommen reine Säure.

Genau dasselbe Verfahren ist von Tjaden-Möddermann nochmals vorgeschlagen worden[2]).

Man ist daher nach wie vor zur Darstellung einer ganz reinen Schwefelsäure für pharmazeutische und analytische Zwecke auf eine fraktionierte Destillation angewiesen, verbunden mit solchen Operationen, welche die flüchtigen Verunreinigungen der Schwefelsäure vorher entfernen oder in nicht flüchtige Verbindungen umwandeln. Es ist schon S. 1032 ff. und 1050 ff. die Rede davon gewesen, wie man sowohl die Arsen- als die Stickstoffverbindungen entfernen kann; am besten zerstört man letztere mit schwefelsaurem Ammoniak, und führt die arsenige Säure durch Kaliumchromat in nicht flüchtige Arsensäure über; oder aber man setzt Kochsalz zu und verwirft das erste Destillat, welches alles Arsen als $AsCl_3$ enthält. Sicherer, wegen der Gefahr des Verspritzens, ist es, durch Schwefelwasserstoff sowohl Stickstoffverbindungen als Arsen zu entfernen, aber dann muß man die Säure stark verdünnen. Absolut arsenfrei wird die Säure dadurch nicht; man wendet daher am besten zur Rektifikation wenn möglich nur Säure aus Rohschwefel an. Über die Entfernung von Flußsäure vgl. S. 599.

Die fixen Substanzen, Eisen, Blei, Kupfer usw., bleiben beim Rektifizieren in der Retorte; um die organischen Substanzen zu vermeiden, wechselt man die Vorlage, wenn etwa $^1/_{20}$ der Säure übergegangen ist; man unterbricht dann die Destillation, wenn nur noch $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der Säure im Rückstande ist. Das dazwischen Aufgefangene ist ganz rein.

Die Destillation der Schwefelsäure zur Darstellung von ganz reiner Säure findet meist in Glasretorten statt; es ist eine sehr unangenehme und selbst gefährliche Operation wegen des starken Stoßens, welches durch die plötzliche Entwickelung von großen Dampfblasen hervorgerufen und namentlich auch durch das ausgeschiedene Bleisulfat begünstigt wird. Dabei wird die Retorte oft ganz in die Höhe gehoben und beim Zurückfallen auf ihre

[1]) Dingl. polyt. Journ. **110**, 104. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1882, S. 218; Fischers Jahresber. 1882, S. 260.

Unterlage zerschmettert. Man muß also das Stoßen möglichst zu beseitigen suchen, und hat dafür folgende Mittel angewendet.

Schon Berzelius hat vorgeschrieben, die Retorte mehr von der Seite als von unten zu erhitzen, indem man auf den Rost des Ofens einen hinreichend weiten Eisenblechzylinder stellt, so daß der Boden der Retorte eben hineingeht; die Kohlen des Ofens können dann nur die Seiten erhitzen. Dabei kann jedoch der Eisenzylinder als Sprengring dienen, und daher wendet A. Müller[1]) einen Eisenkessel als Kapelle an, auf dessen Boden ein besonderer Eisenring den Retortenboden vor Erhitzung schützt, während der übrige Raum der Kapelle mit feinen Gußeisendrehspänen gefüllt ist. Jedenfalls setzt man die Retorte immer in eine ihrer Größe gerade angemessene Kapelle, welche gewöhnlich mit Sand aufgefüllt wird; an den Boden bringt jedoch Reese[2]) Asche als schlechteren Wärmeleiter. Häufig erhitzt man jedoch die Retorte direkt im Feuer und schützt sie nur durch Asbest oder durch einen Lehmbeschlag, welcher bis über die Wölbung des Halses fortgeht und die Dämpfe vor zu früher Verdichtung schützt.

Jedenfalls müssen die Retorten aus sehr gutem, gleichförmigem und gleich dickem, knotenfreiem Glase und nicht zu groß sein; ihr Hals muß vor Luftzug geschützt werden und muß mitten in die Vorlage reichen, um nicht durch die verdichteten, fast siedend heißen Tropfen die letztere zu sprengen. Ein Abdichten der Fuge zwischen Retorte und Vorlage, oder eine Abkühlung der letzteren ist wegen der Schwerflüchtigkeit der Säure weder nötig noch rätlich; nur legt man zweckmäßig einen Streifen Asbest zwischen Retortenhals und Vorlage, um letztere vor Überhitzung an der Berührungsstelle zu schützen. Als vorzügliches Material für Retorten zur Destillation von Schwefelsäure wird das „Vitreosil“ (S. 220 und 741 und unten im 9. Kapitel) empfohlen.

Sehr gewöhnlich vermindert man das Stoßen durch Einbringen von Substanzen, welche eine regelmäßige Dampfentwickelung begünstigen. Dazu eignen sich sehr gut: Platinschnitzel oder Draht, z. B. in Form von Spiralen, Quarzstückchen, Porzellanstückchen, Stückchen von sehr hartem Koks. Pelloggio empfahl, ein weites, unten aber ganz dünn ausgezogenes und fast auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr in ihren Tubulus einzustecken, durch welchen die äußere Luft mit dem Inneren kommunizieren kann[3]); Hager hat aber dieses Mittel geprüft und als unwirksam erkannt. Dittmar leitet durch ein fein ausgezogenes Rohr während der ganzen Destillation einen schwachen Luftstrom ein; dieses Mittel hat sich sehr gut bewährt.

Bei der Destillation von etwa 50 kg auf einmal dauert es 5 bis 6 Stunden, ehe bei mäßigem Erhitzen der Inhalt der Retorte ins Sieden kommt; nach 12 Stunden ist $^1/_{20}$ davon abdestilliert und man wechselt jetzt die Vorlage; nach 36 Stunden (vom Anheizen an gerechnet) ist die Säure bis auf $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ abdestilliert, und man hört jetzt auf. Je nachdem man den ersten Vorlagenwechsel etwas früher oder später vorgenommen hat, erhält man mehr oder weniger konzentrierte Säure.

Eine sehr zweckmäßige Methode ist folgende, wobei die Gefahr des Operierens mit so großen Mengen vollständig vermieden wird. Man bedient sich

---

[1]) Polyt. Zentralbl. 1860, S. 1069. — [2]) Dingl. polyt. Journ. **155**, 395. — [3]) Polyt. Zentralbl. 1868, S. 392.

nur einer kleinen Retorte, welche etwa $^1/_2$ bis 1 Liter faßt und mit einem Tubulus versehen ist. Über derselben, etwa seitlich, ist eine beliebig große Flasche mit Glashahn aufgestellt, in der sich die zu rektifizierende Schwefelsäure befindet, welche jedoch schon durch vorgängiges Erhitzen von allen flüchtigen Verunreinigungen befreit sein muß. Man setzt nun die Destillation zunächst in der kleinen, etwa halb gefüllten und etwas Platinschnitzel enthaltenden Retorte in Gang, und läßt dann aus der Flasche vermittelst des Glashahnes und eines sehr fein ausgezogenen Rohres kontinuierlich so viel Schwefelsäure in die Retorte laufen, als abdestilliert. So kann man fortfahren, bis sich zu viel fixe Substanzen in der Retorte angehäuft haben.

Man erhält jetzt im Handel reine Schwefelsäure zu viel niedrigerem Preise, als es bei den eben beschriebenen Verfahren möglich wäre. Diese Säure wird aus der beim Konzentrieren in Platinkesseln erhaltenen Destillatsäure dargestellt, welche man in Glasretorten oder besser in einem kleinen Platinkessel bis zu dem nötigen Grade konzentriert. Schütz[1]) beschreibt nochmals dieses längst bekannte Verfahren, ohne wesentliche Zusätze von seiner Seite. Wenn man durch Konzentration in Eisenretorten oder sonstwie 98proz. Säure darstellt, so besitzt die Destillatsäure oft schon von vornherein die Stärke gewöhnlicher 66grädiger Säure, d. h. 93 bis 93,5 Proz. H_2SO_4. Wenn man vorher das Arsen entfernt hatte, so wird diese Destillatsäure so gut wie chemisch rein sein.

In England versteht man unter „rectified oil of vitriol“ (R. O. V.) oder „distilled oil of vitriol“ (D. O. V.) nicht destillierte Schwefelsäure, sondern durch Eindampfen auf 93 Proz. H_2SO_4 = 1,84 Vol.-Gew. hergestellte.

Brialle (Engl. Pat. 22434 von 1908) macht absolut reine Schwefelsäure durch direkte Oxydation von flüssigem Schwefeldioxyd mittels naszierendem, durch Elektrolyse von Wasser erhaltenem Sauerstoff und beschreibt einen dazu geeigneten Apparat.

Bressanin[2]) stellt völlig reine Schwefelsäure dar durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu 50grädiger Schwefelsäure, Filtrieren durch Glaswolle und Asbest und Entfernung des Jods aus dem Filtrat durch Erhitzen in Gefäßen aus arsenfreiem Glase.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 487. — [2]) Gaz. chim. ital. **42**, I, 456; Chem. Zentralbl. 1912, II, S. 684.

Neuntes Kapitel.

Die Konzentration der Schwefelsäure.

So wie die Säure in den Kammern gewonnen wird, also 50 bis höchstens 54° Bé stark, ist sie allerdings für viele technische Zwecke schon hinreichend konzentriert, und da, wo in derselben Fabrik die Säure auch zu solchen Zwecken weiter verwendet wird, ist natürlich eine weitere Konzentration derselben völlig außer Frage. Dahin gehört von großen Industriezweigen, welche meist mit eigenen Schwefelsäurefabriken verbunden sind, z. B. die Fabrikation von Superphosphat und von schwefelsaurer Tonerde (konzentriertem Alaun). Selbst zur Fabrikation von Natriumsulfat kann man allenfalls mit 55grädiger Säure auskommen, wenn auch lange nicht so gut als mit stärkerer, und in der Tat arbeiten manche englische Sodafabriken (früher viel mehr als jetzt) in der Weise, daß sie ohne welchen Konzentrationsapparat bestehen, und nur ihre Kammersäure möglichst stark werden lassen. Dies schließt freilich die Anwendung eines Gay-Lussacturmes aus, und in der Tat hatten jene Fabriken auch keinen solchen. Mit der Einführung des Gloverturmes änderte sich das Verhältnis in der Art, daß die ihn benutzenden Fabriken ohne weiteres ihre sämtliche Säure auf 60 bis 62° Bé konzentrieren können, und somit auf demselben Standpunkte anlangen, wie die ihn benutzenden Fabriken durch Eindampfen in Bleipfannen. Da nun aber erstens doch nicht alle Fabriken mit dem Gloverturme arbeiten, und zweitens der letztere nicht für alle Verwendungen der Schwefelsäure sich eignet (vgl. oben S. 913), so müssen die anderweitigen Einrichtungen für Konzentration bis 60° Bé gleichfalls beschrieben werden. Namentlich gelten diese noch, wenn man 66grädige Schwefelsäure darzustellen hat, wozu Gloverturmsäure sich nicht gut eignet.

Konzentration bis 60° Bé.

Beim Sieden von verdünnter Schwefelsäure entweichen Dämpfe, welche nur aus Wasser bestehen und so gut wie keine Schwefelsäure enthalten. Es wird also die rückständige Säure immer konzentrierter werden, ohne wesentlichen Verlust an Schwefelsäure, wenn man nicht über 60° geht. Walter hat gefunden (Bode, Gloverturm, S. 17), daß der Verlust bei der Konzentration in offenen Pfannen bis zu 60° Bé nur $^1/_{100}$ Proz. beträgt, also ganz vernachlässigt werden kann. Dabei steigt der Siedepunkt der Kammersäure von 147° allmählich immer höher; derjenige von 60grädiger Säure ist schon 200°, von 62grädiger 215°; darüber hinaus steigt der Siedepunkt sehr schnell, und erreicht schließlich bei 338° einen festen Stand, wobei aber immer noch nicht eigentliche Schwefelsäure, SO_4H_2, sondern eine etwa 1,2 bis 1,5 Proz.

Wasser enthaltende Säure zurückbleibt (S. 322). In der Technik geht man fast nie so weit, sondern hört schon auf, wenn die rückständige Säure 66° Bé, oft nur $65^1/_2$° Bé zeigt. Die Siedepunkte verdünnterer Säuren sind oben S. 341 angeführt.

Die Art und Weise der Konzentration von Schwefelsäure wird in erster Linie durch das Material der dazu anzuwendenden Gefäße bedingt. Aus dem früher Angeführten (S. 356 ff.) geht hervor, daß die Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 60° Bé das Blei selbst in der Hitze nur unbedeutend angreift, und so lange es sich nicht um stärkere Säure als 60° Bé handelt, wendet man fast immer bleierne Gefäße an, welche den Vorteil darbieten, daß sie in beliebiger Größe angefertigt werden können, und daß, wenn sie mit der Zeit unbrauchbar geworden sind, man sie mit größter Leichtigkeit einschmelzen und das Material von neuem verwenden kann. Über 60° Bé hinaus geht man in Bleigefäßen schon nicht gern, wegen der gar zu starken Abnutzung, und über 62° Bé hinaus kann die Konzentration überhaupt nicht mehr in Blei vorgenommen werden, schon darum, weil alsdann der Siedepunkt der Säure der Erweichungstemperatur des Bleies zu nahe rückt, und auch weil die Säure das Blei dann in der Hitze übermäßig stark angreift. Die weitere Konzentration muß in Glas oder Platin, oder mit ganz eigentümlichen Apparaten vorgenommen werden, worüber später das Nötige gesagt werden wird.

Die Konzentration der Schwefelsäure bis auf 60° Bé beziehentlich 62° Bé geschieht also, abgesehen vom Gloverturme, immer in Bleigefäßen (Pfannen), die jedoch in sehr verschiedener Weise ausgeführt werden können. Die Bleipfannen können entweder mit direktem Feuer, und zwar entweder Ober- oder Unterfeuer, oder mit Dampf, oder durch die abgehende Wärme der Kiesöfen geheizt werden. Danach ist auch ihre Konstruktion verschieden, und sie müssen alle einzeln beschrieben werden.

1. Bleipfannen mit Oberfeuerung.

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

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

Was den Verlust an Säure beim Verdampfen betrifft, so sind Versuche darüber bei Pfannen mit Oberfeuer nicht bekannt geworden; wahrscheinlich dürfte er etwas größer, als bei von unten geheizten Pfannen sein. Nach Hasenclever[1]) sollen diese „Abdampföfen" an vielen Orten wieder außer Betrieb gesetzt worden sein, weil sehr leicht Überhitzung der Säure eintritt und solche mit den Feuergasen fortgeht. In England hat sich dieser Übelstand allerdings sehr schlimm gezeigt, wie wir noch sehen werden, wird aber von den Regierungsinspektoren nicht dem Verdampfen, sondern dem mechanischen Fortreißen von Säurenebeln („vesicular form") zugeschrieben.

Die Pfannen mit Oberfeuer eignen sich nach obigem besonders für größere Soda- und Düngerfabriken, oder zum Verkauf von Säure an solche, weniger dagegen für anderweitige Verkaufssäure. Sie waren in England bei weitem allgemeiner verbreitet, als die Unterfeuerpfannen, sind aber da, wo es Glovertürme gibt, überflüssig geworden, außer wo die Säure massenhaft zum Trocknen von Gasen verwendet wird, z. B. beim Deaconschen Chlorverfahren, und immer wieder auf 60° zurückgebracht werden muß.

Eine Oberfeuerpfanne von Godin zu Stolberg ist zuerst 1865 beschrieben worden[2]); sie war nur 1,85 m lang, 1,25 m breit und 0,18 m hoch, also nur für ganz kleinen Betrieb berechnet. Eine große Pfanne von der in England gebräuchlichen Konstruktion ist von Lunge im Jahre 1871 beschrieben worden[3]).

Vorbemerkt muß werden, daß selbstverständlich jede Pfanne mit Oberfeuer immer vor der direkten Berührung des Bleies mit dem Feuer geschützt, oder wenigstens so gekühlt sein muß, daß das Blei nicht schmelzen kann. Das erste Mittel dazu ist, daß man die Säure in der Pfanne immer auf gleichem Niveau hält, und zwar fast voll, so daß nur ein hinreichend hoher Rand bleibt, um Überkochen zu verhindern. Auch wird die Säure daraus bei irgend rationeller Arbeit nie abgelassen, außer für Reparaturen der Pfanne, sondern da die konzentrierte Säure schwerer ist und auf den Boden sinkt, so wird sie von dort fortwährend abgezogen, und oben fortwährend frische Säure eingelassen, so lange die Konzentration fortgeht. Immerhin muß dann noch der frei bleibende Rand der Pfanne geschützt werden, namentlich an der Feuerbrücke, und in vielen englischen Fabriken fand sich zu diesem Zwecke ein Rohr angelötet, durch welches beständig kaltes Wasser floß. Diese Einrichtung ist jedoch nicht empfehlenswert, weil dabei leicht ein Lecken eintritt, und auch recht viel Wasser verbraucht wird, und folgende Einrichtung ist bei weitem vorzuziehen.

Fig. 389 zeigt eine Vorderansicht, Fig. 390 einen Querschnitt und Fig. 391 einen Grundriß einer Pfanne mit Oberfeuer. Der Feuerraum A (0,60 m × 1,2 m) ist ganz für sich erbaut und steht mit der Pfanne B selbst nur durch das Gewölbe a und durch die auf der Feuerbrücke b aufliegenden, 60 cm langen Schamottefliesen c in Verbindung; letztere liegen mit 15 cm auf b auf, und da der Raum d zwischen A und B 30 cm beträgt, so ragen die Fliesen noch 15 cm nach B hinein. Die Feuerung in A ist hier als ganz einfacher Planrost gezeichnet, kann aber natürlich in rationeller Weise ausgeführt werden, und ist in einigen Fabriken durch Gasfeuerung ersetzt. Jedenfalls

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 504. — [2]) Annales des mines 1865, p. 344; Wagners Jahresber. f, 1866, S. 114. — [3]) Dingl. polyt. Journ. **201**, 352.

schützt der Luftkanal bei *d* vor jedem schädlichen Einflusse der Hitze des Feuerraumes selbst auf die Pfanne, und kommt nur deren Flamme in Betracht.

Die Pfanne *B* wird immer aus einer einzigen Bleitafel von mindestens 6 mm Stärke (zuweilen sogar bis 12 mm) angefertigt, und die Ecken sind

Fig. 389.

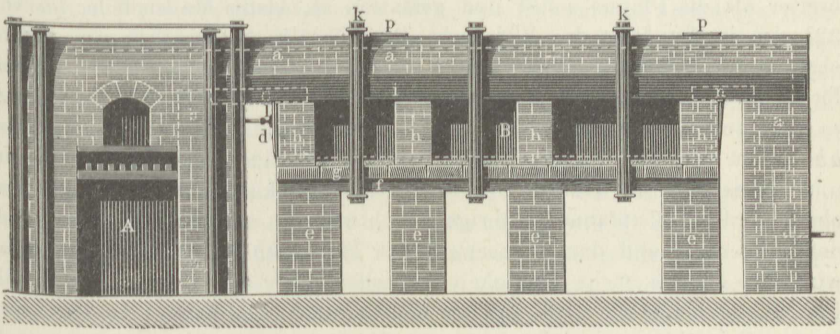


Fig. 390.

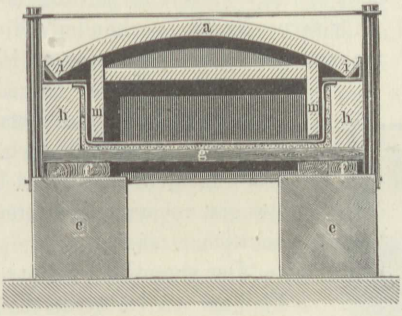
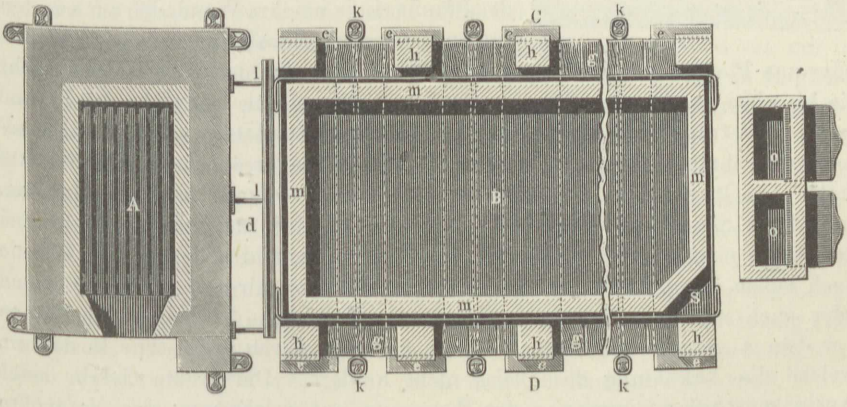


Fig. 391.

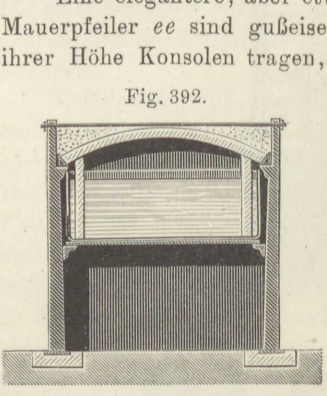


nicht durch Ausschneiden, sondern durch Umbiegen hergestellt, wie es Fig. 391 deutlich zeigt. Da Blei von dieser Stärke nicht leicht kalt gebogen werden kann, so macht man längs der vorgezeichneten Biegungsstelle ein Feuer aus Hobelspänen an, natürlich vorsichtig genug, um ein Schmelzen zu vermeiden; das Blei erweicht dabei so sehr, daß es mit Leichtigkeit gebogen werden

kann. Die Pfanne ist auf Mauerpfeilern *ee* fundiert, welche ganz frei stehen, so daß der Raum dazwischen und unter der Pfanne stets zugänglich ist. Auf diesen liegen starke hölzerne Längsschwellen *ff* und darauf dann, dicht nebeneinander, als Querschwellen 75 mm starke Bohlen *gg*; diese sind mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt, und darauf kommt endlich die Pfanne selbst. Die Pfeiler und Schwellen sind im Grundriß 25 cm auf jeder Seite breiter als die Pfanne selbst und gestatten es, kleine Mauerpfeiler *hh* von $22^1/_2$ cm im Quadrat, das Blei nicht ganz berührend, anzubringen, welche oben durch gußeiserne Querträger *ii* verbunden sind. Diese haben winkelförmigen Querschnitt und dienen als Widerlager für das Gewölbe *a*, welches so ganz unabhängig von der Pfanne getragen wird. Freilich sind die Pfeiler *hh* viel zu schwach, um den Seitendruck des Gewölbes aushalten zu können, und dieses wird in der Tat nur durch die Verankerung *kk* gehalten. Der obere Rand der Bleipfanne ist übrigens rechtwinkelig umgebogen und zwischen den Trägern *ii* und dem Mauerwerk der Pfeiler *hh* festgeklemmt; dadurch wird der Pfanne mehr Steifigkeit verliehen. An der Feuerseite, wo die Pfanne am heißesten wird und am ehesten nachgibt, kann man sie durch eiserne Querschienen und Strebestangen *ll* schützen.

Eine elegantere, aber etwas teurere Einrichtung ist folgende: statt der Mauerpfeiler *ee* sind gußeiserne Säulen vorhanden, die etwa in der Mitte ihrer Höhe Konsolen tragen, auf welchen gußeiserne Platten aufliegen, die den Pfannenboden tragen. Dieselben Säulen sind oben durch gußeiserne Querschienen verbunden, welche als Widerlager für das Pfannengewölbe dienen, und schließlich durch Zugstangen zusammengehalten. Fig. 392 wird dies deutlicher machen.

Fig. 392.



Der eigentliche Schutz der Pfanne gegen die Flamme wird nur durch die trockene Mauer *mm* (Fig. 390 u. 391) bewirkt, welche innerhalb der Pfanne rings um ihre Wände herum aus den besten, härtesten, säurefesten Schamottesteinen oder aus Platten von Steinzeug aufgeführt ist. An den Längsseiten reicht sie bis oben an das Gewölbe; an der Feuerseite nur bis zur Höhe der Pfanne selbst und trägt dort die übergreifenden Schamotteplatten *c*; an der Fuchsseite sind ähnliche Platten *n*, welche bis zum Fuchs *o* reichen. Die Mauer *mm* steht etwa 25 mm von den Wänden der Pfanne ab und hat unten Lücken, so daß die Säure frei zirkulieren kann. Es ist klar ersichtlich, daß hierbei das Feuer nirgends das Blei selbst erreichen kann, und zudem ist die Pfanne auch außen durch Luftkühlung geschützt und kann nirgends zum Schmelzen oder auch nur zum Erweichen kommen. Will man die Seiten der Pfanne vor dem Ausbiegen schützen, so kann man dies durch gußeiserne Roste tun, welche die Abkühlung des Bleies nicht hindern. Die größte Gefahr eines Ausbiegens besteht immer an der Feuerseite, auf welche man also die größte Aufmerksamkeit verwenden muß. Auf dem Gewölbe sind Mannlöcher *pp* und ein Einfüllrohr angebracht, während die konzentrierte Säure unten aus der von der Mauer und dem Gewölbe frei gelassenen Ecke *s* durch einen Heber kontinuierlich abgezogen wird; noch besser ist ein Überlaufrohr, welches vom Boden der Pfanne ausgeht und über deren Rand weggeht; seine

Öffnung kann leicht nach Bedürfnis verengt werden. Für die Schonung der Pfanne ist es am besten, wenn die frische, kalte Säure in den der Feuerbrücke zunächst liegenden Teil einfließt und ihn kühler hält, wogegen dann die konzentrierte Säure vom Boden des entgegengesetzten Endes der Pfanne, also am wenigsten heiß, weggenommen wird. Die Säure ist dann immer noch zu heiß, um direkt verwendet zu werden, und kommt daher in flache, bleierne, außen durch Eisenschienen oder loses Holzgerippe verstärkte Kühlschiffe, von denen zu gleicher Zeit immer je eines gefüllt und der Inhalt des anderen verwendet wird; natürlich kann man auch sonstige Kühlvorrichtungen verwenden (vgl. darüber S. 854 ff.). Findet man, daß die Säure nicht hinreichend konzentriert abfließt, so verstärkt man das Feuer oder verringert den Zufluß von verdünnter Säure, oder beides zugleich.

Die Breite der Pfannen ist durch diejenige des Walzbleies begrenzt, also wenn man die Seiten mit je 45 cm in Anschlag bringt, etwa 1,5 m. Die Länge ist immer viel bedeutender, selten unter 6 m, aber bis 10 m. Je länger die Pfanne, um so besser wird das Feuer ausgenutzt. Der Verbrauch von Brennmaterial bei diesen Pfannen ist viel geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer. Bode[1]) schätzt ihn auf 10 bis 12 Proz. von der 60gräd. Säure, jedoch ohne eigene Erfahrungen darin, bei „mittelguter Steinkohle". In Wirklichkeit ist der Verbrauch viel kleiner. Nach durchaus zuverlässigen Nachrichten kann man mit gut konstruierten Pfannen dieser Art 100 Teile 60gräd. Säure aus Kammersäure von 51 bis 52° mit einem Aufwande von nur 2 bis 3 Tln. Kohle erzielen. Für Massenkonzentration, z. B. bei der Trocknung von Gasen oder im Hasenclever-Deacon-Verfahren, können nur Oberfeuerpfannen in Betracht kommen. Die Reparaturen sind bei richtiger Anlage der Pfanne erheblich geringer als bei Pfannen mit Unterfeuer, und die Leistung ist für gleichen Inhalt viel größer; eine Pfanne von 1,5 m Breite auf 10 m Länge war z. B. nach meiner Erfahrung völlig ausreichend, um wöchentlich 80 t Säure von 60° Bé aus Kammersäure von 52 bis 54° Bé zu erhalten.

Solche Pfannen waren mir schon 1866 bekannt, wo sie in der von mir damals dirigierten englischen Fabrik gebaut wurden, und wurden von mir in der 1. Aufl. d. W. (1878) beschrieben. Sie scheinen dann gerade in England fast ganz vergessen worden zu sein, denn seitdem die Hasenclevers che Verbesserung des Deaconschen Chlorverfahrens (vgl. Bd. III d. W., 2. Aufl., S. 338) in England eingeführt worden ist, wobei solche Pfannen zur Wiedereindampfung der bei der Verarbeitung von nur unreiner Salzsäure verdünnten Schwefelsäure in Gebrauch sind, werden sie in England als „Hasenclever-Pfannen" bezeichnet. Sie werden meist, statt der Pfeiler *hh*, Fig. 389 bis 391, mit einem Gußeisengitterwerke zur Verstärkung der Langseiten versehen. Die englischen Alkaliinspektoren erwähnen sie häufig (am meisten im 35. Berichte) als Quelle sehr schlimmer Luftverunreinigung durch fortgerissene Säurenebel. Nach dem 36. Berichte (für 1899, S. 18) soll durch eine sorgfältige Gasfeuerung mit vorgewärmter Sekundärluft dieser Übelstand großenteils vermieden werden. Die Sekundärluft wird in einer genügend großen Verbrennungskammer an einer solchen Stelle eingeführt, daß die entstehende Stichflamme die heiße Säure nicht direkt berührt.

[1]) Gloverturm, S. 18.

Clough[1]) wollte mit einem ähnlichen Apparat Schwefelsäure sogar auf 1,84 Vol.-Gewicht konzentrieren, nämlich mit einer inwendig durch Mauerwerk vor der Flamme geschützten und auswendig durch kaltes Wasser abgekühlten Bleipfanne; zu letzterem Zwecke sollte sie in einer weiteren Eisenpfanne stehen. E. Kopp machte mit allem Recht darauf aufmerksam, daß dies schon darum nicht angeht, weil, wenn die Schwefelsäure sich dem Maximum der Konzentration nähert, sie reichliche Dämpfe von Säure ausgibt und dadurch großer Verlust entstehen muß. Storer[2]) will das nicht zugeben; aber wenigstens in Europa hat man solche Pfannen wohl nie gebaut, und schwerlich auch in Amerika. Wenn man heiße Feuergase zur direkten Konzentration von Schwefelsäure anwenden will, so muß man ganz anders verfahren, wie wir später sehen werden.

Grosse-Leege (D. R.-P. Nr. 176 370) führt den heißen Gasstrom oder Heizgase tangential auf der inneren Seite einer runden Verdampfungsschale oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein, so daß die Gase über der Säure einen spiraligen Weg nehmen und schließlich durch ein Austrittsrohr im Mittelpunkte des Deckgewölbes entweichen. Man kann dieses System in verschiedener Art ausführen und kann auch eine Reihe solcher Schalen in bekannter Weise miteinander verbinden. Die mit Dämpfen beladene heiße Luft wird von jeder einzelnen Schale abgeführt, entweder in die Außenluft oder in einen speziellen Zugkanal, ohne mit frischen Dämpfen im Apparate in Berührung zu kommen.

Nach dem 38. Berichte der englischen Alkaliinspektoren (S. 75) hatte sich auch die Gasfeuerung nicht dahin bewährt, daß die Gesamtazidität der bei der Oberfeuerung entweichenden Feuergase verringert worden wäre, weil diese Gase viel zu heiß entwichen. Der Inspektor empfiehlt daher, das „rohe und unwissenschaftliche" Verfahren der gewöhnlichen Oberfeuerpfannen aufzugeben und mit dem Keßlerschen System (vgl. weiter unten) zu vertauschen.

Der 42. Bericht für 1905, S. 20, sagt aus, daß neuerdings weniger Übelstände durch das Entweichen von Säuredämpfen aus Oberfeuerpfannen als in früheren Jahren vorgekommen seien infolge des Umstandes, daß man den Austritt der säurehaltigen Gase nicht durch niedrige Kamine, sondern durch hohe Schornsteine bewerkstelligte.

Bernutat[3]) (D. R.-P. Nr. 281 133) beschreibt einen Schwefelsäurekonzentrationsapparat, bei dem die zu konzentrierende Säure durch eine Anzahl von der Reihe nach miteinander verbundenen Abteilungen im Gegenstrom zu heißen Gasen geführt wird.

2. Bleipfannen mit Unterfeuerung.

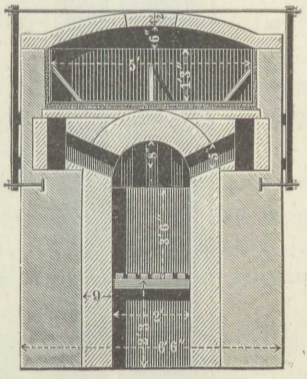
Diese Pfannen werden meist in kleineren Dimensionen angelegt, als die eben beschriebenen mit Oberfeuerung; der wesentliche Grund davon ist die verschiedene Abnutzung, die sie erfahren, je nachdem sie dem Feuer mehr oder weniger ausgesetzt sind. Außerdem ist auch die Konzentration in diesem Falle eine sehr regelmäßige, indem man die Pfannen stets in Batterien in solcher Weise aufstellt, daß die schwache Säure in die eine, am Ende der

[1]) Wagners Jahresber. f. 1860, S. 173. — [2]) Rep. de chim. appl. **3**, 48. — [3]) Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 11.

Batterie gelegene Pfanne einfließt und dann immer aus einer Pfanne in die andere überfließt, bis sie endlich aus der am anderen Ende der Batterie gelegenen Pfanne hinreichend konzentriert abfließt, entweder zum sofortigen Gebrauch oder Verkauf, oder zur weiteren Konzentration in Glas- oder Platingefäßen.

Lange Pfannen mit Unterfeuer aus einem Stück (wodurch an Blei gespart wird) sind übrigens nicht ausgeschlossen. Wenigstens in England kommen solche auch vor, und ich habe selbst mit einer solchen längere Zeit gearbeitet. In diesem Falle ist dann der erste, dem Feuer zunächst gelegene Teil durch ein Schutzgewölbe, der größere, hintere Teil des Pfannenbodens aber durch tönerne oder (besser) gußeiserne Platten geschützt, wie Fig. 393 bis 395 deutlich zeigen. Über den letzteren befindet sich noch öfters eine dünne Schicht Sand, um dem Pfannenboden die Wärme gleichförmig mitzuteilen; doch muß dies der Wärmeleitung großen Eintrag tun. Die Pfanne ist hier durch eiserne, überbleite Stützen im Inneren abgesteift und mit einem Gewölbe zur Abführung der Dämpfe ins Freie oder in die Kammern bedeckt; die Einführung der Dämpfe in die Kammern wird meist unterlassen.

Fig. 393.



Auf dem Kontinent ist es dagegen allgemein gebräuchlich, kleinere Pfannen anzuwenden, von 1,5 bis 2 m Länge und Breite und 0,3 bis 0,4 m Tiefe, von denen meist vier bis sechs zu einer Batterie vereinigt sind. Sie werden aus 6 bis 7 mm dickem Bleiblech hergestellt, am besten (vgl. S. 1063) durch Aufbiegen der Ränder und Umfalten (nicht Ausschneiden) der Ecken. Zuweilen werden sie auch, und zwar in sehr großer Dicke (20 mm), aus Blei gegossen und dann ohne eiserne Unterlage dem Feuer direkt ausgesetzt; dies ist jedoch in keiner Weise zu empfehlen.

Ihre Aufstellung ist sehr häufig terassenförmig, jede Pfanne etwa 6 cm tiefer stehend als die vorhergehende; in anderen Fällen aber auf gleichem Niveau; zuweilen ist in diesem Falle ihre Höhe verschieden, und zwar ist die Pfanne, in welche die frische Säure einfließt, die höchste (0,4) und jede folgende Pfanne etwas niedriger, bis die letzte Pfanne, für die konzentrierte Säure, nur 0,3 m Tiefe hat. Jedenfalls wird ein Überfließen der Säure von einem Ende des Systems nach dem anderen hervorgebracht. Bräuning[1]) gibt eine Zeichnung der zu Oker fungierenden Pfannen, welche eigentlich nur eine einzige, durch Scheidewände in sieben einzelne Abteilungen in gleicher Höhe und gleichem Niveau getrennte Abteilungen vorstellt. Die Konstruktion bietet nichts Besonderes dar, außer daß das Feuer des Rostes im Zentrum von vorn nach hinten und dann wieder an beiden Seiten von hinten nach vorn zurückgeführt wird.

Zum Überleiten der Säure aus einer Pfanne in die andere dienen oft kontinuierlich wirkende Becherheber. Da jedoch solche Heber bei dem sehr

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preußischen Staate 1877, S. 142, Taf. V.

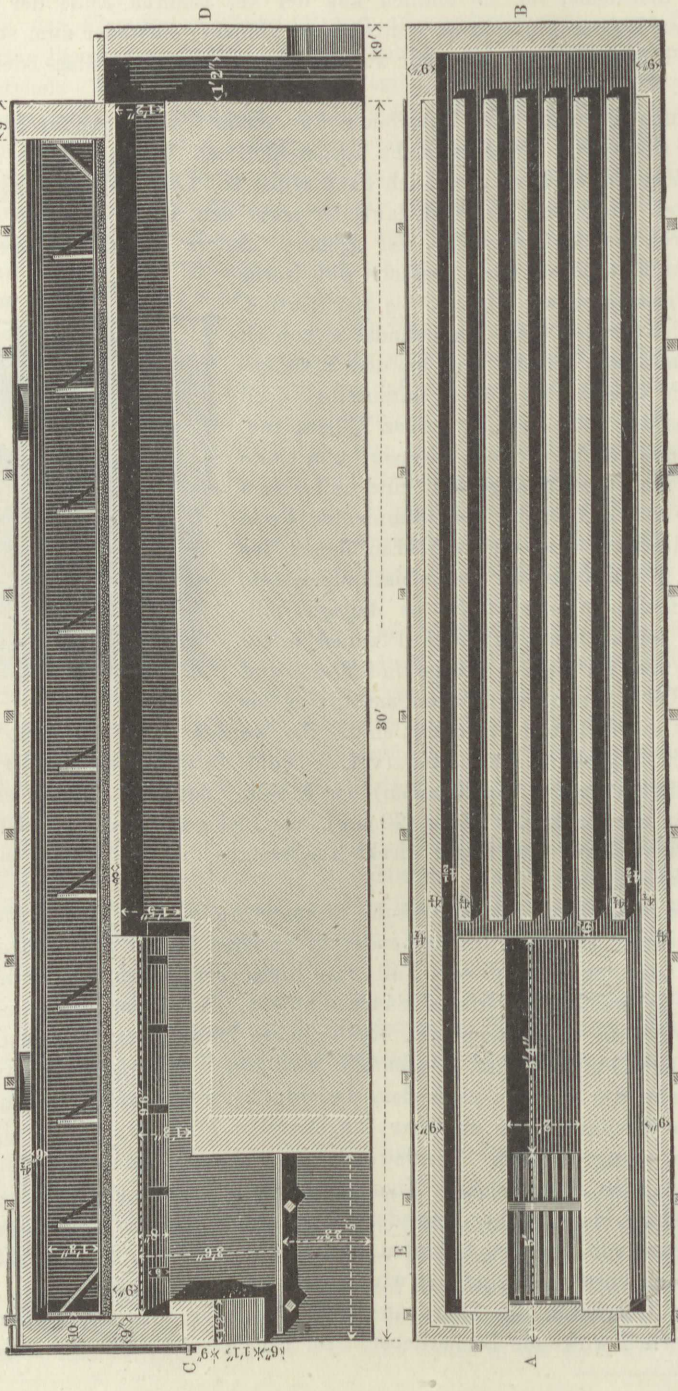


Fig. 394. Fig. 395.

langsamen Strome und dem geringen Niveauunterschiede leicht durch Eintreten von Luftblasen versagen, so sollte man unbedingt außerdem noch einen Überlaufsschnabel von jeder höheren in die tiefere Pfanne haben, um dem Überlaufen über den Pfannenrand vorzubeugen. Noch besser ist es, statt des Hebers die auf der Zeichnung von Bode (s. unten) angewendete Einrichtung zum Überlaufen anzubringen, wobei Ablaufröhren mit in die nächste Pfanne übergreifendem Schnabel in jeder Pfanne angebracht sind, welche die Säure immer vom Boden der Pfanne wegnehmen und in die nächste Pfanne oben abliefern, also gerade so, wie es am rationellsten ist. Jedoch ist diese Einrichtung wegen des Angriffes der Säure auf die Lötstellen vielen Reparaturen ausgesetzt, und ist wohl ganz unnötig, wenn man nur eine ganz flache Säureschicht in den Pfannen hält, wie es später ohnehin empfohlen werden wird; man braucht dann nur einfache Überlaufschnauzen.

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

Die Pfannen sind immer durch gußeiserne Unterlagen gestützt und vor der unmittelbaren Wirkung des Feuers geschützt; am Feuerende sind diese Gußplatten dicker (5 cm) als weiter hinten (2 cm). Häufig wird übrigens die erste Pfanne, unter welcher sich der Feuerherd selbst befindet, durch ein Gewölbe vor der Stichflamme geschützt.

Mac Dougall (Engl. Pat. 21778 von 1894) verwendet rostartig durchbrochene Gußplatten mit rautenförmigen Löchern, bei denen nach dem 31. Alkaliberichte (S. 54) ein Ausbeulen der Bleipfanne weniger vorkommen soll. Carulla[1]) legt zwischen das Blei und die 25 mm dicke Gußplatte ein 7 mm starkes Kupferblech.

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

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

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, S. 15.

Bode gibt die Temperatur und Stärke der Säure bei einem System von sechs Pfannen, wo das Feuer in derselben Richtung wie die Säure ging; er fand sie wie folgt:

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

Er macht darauf aufmerksam, daß hier die dritte Pfanne am heißesten ist (und auch, neben der sechsten, am häufigsten erneuert werden muß), daß also die Feuergase von da ab sehr schlecht ausgenutzt werden. Nach seiner Erfahrung verbrauchte dieses System 20 Tle. und darüber von mittelmäßiger Steinkohle auf 100 60gräd. Schwefelsäure, dagegen bei seiner Anlage, wo das Feuer der Säure entgegenkommt und welche unten dargestellt ist, nur 15 bis 16 Tle. derselben Kohle im Durchschnitt mehrerer Jahre. Dabei kann man pro 1 qm Pfannenboden etwa 500 kg verstärkte Säure von 60° Bé rechnen, auf das ganze gezeichnete Pfannensystem also in 24 Stunden bis 6500 kg Säure.

Bei einem ähnlichen System von vier Pfannen fand Bode:

	Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne	4. Pfanne
Temperatur °C . .	20	52	78	120	138
Stärke °Bé	50	—	—	—	60

bei drei Pfannen, durch Abhitze von Kiesöfen erwärmt:

	Zulauf (vorgew.)	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
Temperatur °C	70	105	128	147
„ °C	57	92	106	125
Stärke °Bé	50	—	—	60

bei drei durch Abhitze eines Platinkessels geheizten Pfannen:

	Zulauf	1. Pfanne	2. Pfanne	3. Pfanne
Temperatur °C . . . . . } a	18	86	118	130
Stärke °Bé . . . . . } a	56½	57	57½	58½
Temperatur °C . . . . . } b	20	90	120	132
Stärke °Bé . . . . . } b	56	57	57½	58½

Nach Hasenclever[1]) arbeitet man überhaupt zweckmäßig in diesen Pfannen mit dem Thermometer, um jeder Gefahr vorzubeugen.

[1]) Berl. Ber. 5, 504.

Die Fig. 396 bis 399 geben das eine von Bode gezeichnete und in der Praxis ausgeführte Pfannensystem wieder. Dabei ist sogenannte Vorfeuerung vorhanden, um die erste Pfanne zu schützen. Eine andere von Bode ge-

Fig. 396.

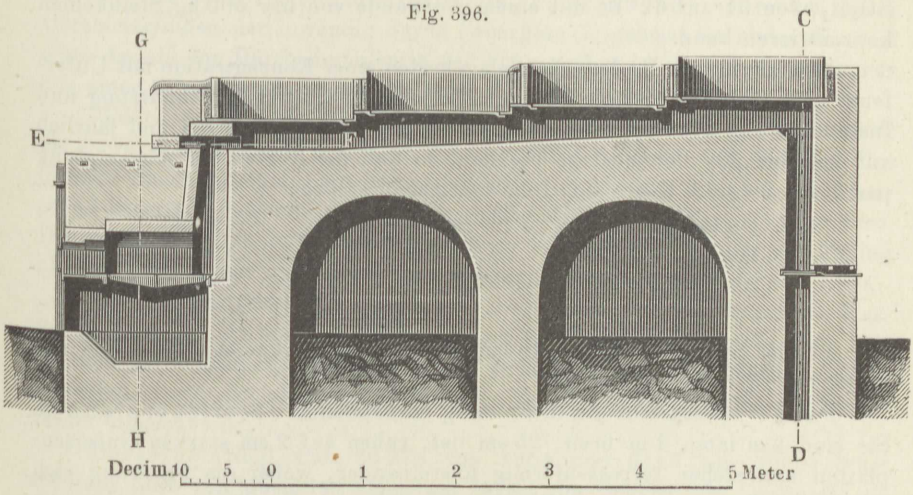


Fig. 397.

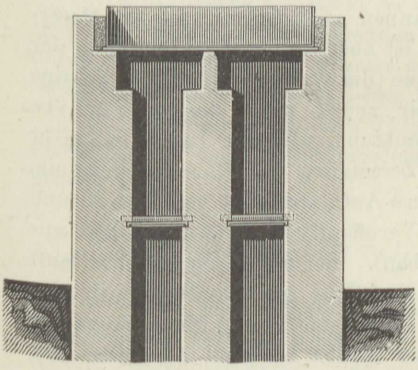


Fig. 399.

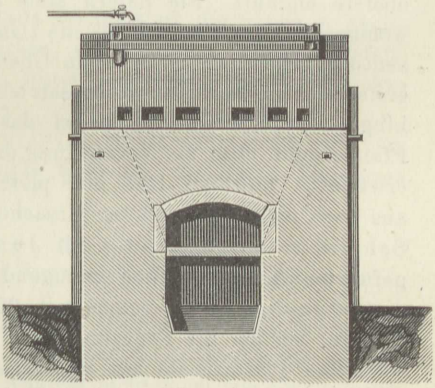
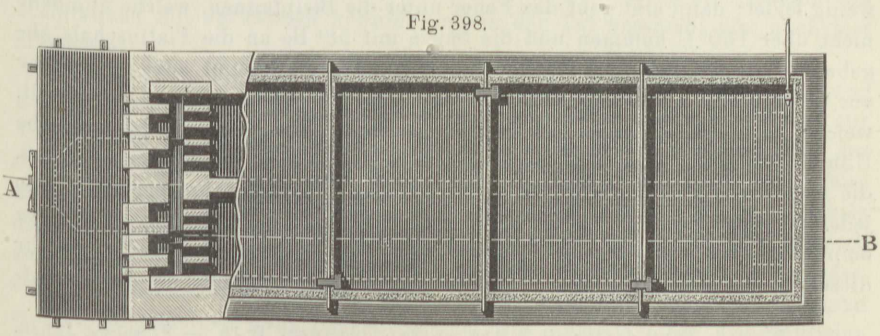


Fig. 398.



zeichnete Konstruktion hat keine Vorfeuerung, aber ein Schutzgewölbe unter der ersten Pfanne und einen Fairbairnschen Doppelrost. In allen diesen Beispielen liegt die Feuerung noch unter der starken Pfanne, während man jetzt meist umgekehrt verfahren würde, wie wir oben gesehen haben.

Nach Scheurer-Kestner [1]) kann man schon mit vier Pfannen von je 2 m Länge auf 1,2 m Breite die Wärme der Feuerung so ausnutzen, daß man in 24 Stunden darin eine Menge von Schwefelsäure, entsprechend 3000 kg SO_4H_2, von 51 auf 62° Bé mit einem Aufwande von nur 500 kg Steinkohlen konzentrieren kann.

Man kann nach Bode [2]) die Anlagekosten einer Konzentration mit Unterfeuer nach den Fig. 396 bis 399 auf 3000 ℳ, die Kosten für Abnutzung und Instandhaltung des Apparates auf 12 Proz. des Neuwertes setzen und jährlich auf 280 bis 300 Betriebstage rechnen, so daß die Kosten der Abdampfung per 50 kg 60 grād. Säure sich folgendermaßen stellen:

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

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

Junge [3]) beschreibt die in Freiberg vorhandenen Unterfeuerpfannen. Sie sind 2 m lang, 1 m breit, 25 cm tief, ruhen auf 2 cm starken Gußeisenplatten und stehen terrassenförmig übereinander, wobei die Feuerung sich unter der tiefsten (starken) Pfanne befindet und die Säure zuerst in die oberste einläuft. Sie liefern stets ein vollgrādiges Produkt, und mit viel weniger Kohlenverbrauch als die Dampfpfannen, nämlich nur 16 ₰ pro Meterzentner gegenüber 25 ₰. Ein Übelstand ist aber die rasche Abnutzung der ersten, der größten Hitze ausgesetzten Pfanne (die oben S. 1069 als die richtige hingestellte Anordnung, wobei das Feuer zuerst unter die schwächste Pfanne geht, eben zur Vermeidung der Abnutzung, wird von Junge gar nicht erwähnt). Zuweilen trete eine plötzliche Zersetzung des Pfannenbodens ein, aus noch nicht aufgeklärten Ursachen (diese Aufklärung ist von Lunge und Schmid schon gleichzeitig mit Junges Veröffentlichung in der S. 357 angeführten Arbeit ziemlich genügend gegeben). Bei normalem Betriebe läuft die 60 grādige Säure schon mit 200° C ab. Sehr gut bewährte sich eine Anlage, bei der die Feuerung sich unter einer durch eine Mauerzunge geschützten Platinschale mit wassergekühlter Haube befindet, die dabei sehr wenig leidet; dann erst geht das Feuer unter die Bleipfannen, welche nunmehr nicht über 160° C kommen und die Säure mit 58° Bé an die Platinschale abgeben. Das plötzliche Durchgehen der ersten Pfanne kommt jetzt nicht mehr vor [4]); vielmehr zeigt sich nach 15 bis 20 Wochen eine kleine Undichtheit, welche leicht zu erkennen ist und es gestattet, die Säure abzuziehen, ehe Unheil geschieht. Man muß jetzt die erste Pfanne drei- bis viermal im Jahre, die zweite alle zwei bis drei Jahre, die übrigen alle fünf Jahre erneuern, was jedesmal zwölf Stunden dauert und wenig kostet. Dieses System ist sehr zu empfehlen; die Anlagekosten, einschließlich der Platinschale, sind ungefähr dieselben wie diejenigen der Dampfkonzentration, einschließlich des Dampf-

[1]) Wurtz, Dikt. d. Chemie **3**, 159. — [2]) Gloverturm, S. 16. — [3]) Sächs. Jahrb. f. Bergbau u. Hüttenw. 1892; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 61. — [4]) Dies stimmt sehr gut zu den Versuchen von Schmid und mir, da jetzt die kritische Temperatur nicht mehr erreicht wird. Man vergleiche übrigens auch, was S. 1047 über die plötzliche Zerstörung von Bleipfannen infolge von zu weit getriebener Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoff gesagt ist.

kessels, der erforderliche Raum viel kleiner, die Betriebssicherheit ebenso groß; der Aufwand an Brennmaterial ist viel geringer und das Produkt, im Gegensatz zu der Dampfkonzentration, stets gleichmäßig und hochgradig.

Die Zeitzer Eisengießerei (D. R.-P. Nr. 99 768) verwendet einen Hartbleizylinder, der inwendig durch Feuergase (?) geheizt ist und außen mit einer Anzahl von Hartbleischalen in der Art umgeben ist, daß die Säure immer aus einer Schale in die andere fließt.

Wolters (D. R.-P. Nr. 73 689) will die Konzentration in Blei weiter als gewöhnlich treiben, indem er den Angriff der Säure auf das Blei des Gefäßes durch Sättigung der Säure mit Bleisulfat hindert, von dem ein Überschuß hineingegeben und durch mechanische Mittel umgerührt erhalten wird. Der größte Teil des aufgelösten Bleisulfats scheidet sich bei der Abkühlung ab und kann immer wieder von neuem benutzt werden.

Mackenzie (Engl. Pat. 2389 von 1912) verwendet in derartigen Kaskadenapparaten ein inneres, die Zirkulation der Säure beförderndes Rohr. Er versieht die Schalen zur Vergrößerung der Heizfläche mit einem röhrenförmigen Unterteil, worin eine oben und unten offene Röhre zur Verstärkung der Zirkulation eingebaut ist.

Derselbe (Engl. Pat. 26 278 von 1904 und 6415 von 1909) führt erhitzte Luft von oben her nahe am Boden der Schalen ein, wodurch die Säure in starke Bewegung versetzt wird.

Brandenburg (D. R.-P. Nr. 243 544) konzentriert die Säure in Apparaten mit seitlich herausragenden Ansätzen, die in einem anderen Gefäße durch eine Rostfeuerung geheizt werden, unter Anwendung eines die Zirkulation bewirkenden automatischen Hebers.

H. E. Green (Engl. Pat. 27 209 von 1910) bildet aus viereckigen Verdampfgefäßen eine in sich zurückkehrende Kaskade, die durch Feuergase beheizt wird.

3. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze.

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

Einer allgemeineren Anwendung fähig und quantitativ viel wirksamer ist die Benutzung der abgehenden Hitze von Kiesöfen und Schwefelöfen zur Verstärkung der Kammersäure. Wo kein Gloverturm vorhanden ist, der diese abgehende Hitze in anderer und allerdings noch vorteilhafterer Weise zu Nutze macht, scheint dieses Verfahren sicher das rationellste, da auch hier dieselbe Operation, welche die Verstärkung der Schwefelsäure bewirkt, zugleich eine andere nützliche Funktion ausübt, nämlich die Abkühlung der Ofengase, ehe sie in die Bleikammer gehen. Die hier in Anwendung kommenden Pfannen sind im allgemeinen ganz ebenso gebaut, wie diejenigen für Konzentration mit direktem Unterfeuer. Sie sind meistens auf den Kiesöfen selbst angebracht, wo sie freilich nicht direkt oder nur durch eine Eisenplatte geschützt über dem brennenden Erze liegen dürfen, sondern durch ein Ziegelgewölbe davon getrennt sein müssen. In anderen Fällen läuft über den Kiesöfen erst ein

zugleich als Staubkammer dienender breiter Gaskanal, und erst auf diesem befinden sich die Säurepfannen (siehe z. B. Malétras Ofen, Fig. 114 u. 115, S. 501). In anderen Fällen, wo man besorgt, die Pfannen möchten in die Pyritöfen lecken, bringt man sie nicht über diesen, sondern erst auf der Verlängerung des Gaskanals an; Hasenclever[1]) rät sogar, gleich noch einen zweiten Gaskanal anzulegen, den man bei Reparaturen der Pfannen benutzen

Fig. 400.

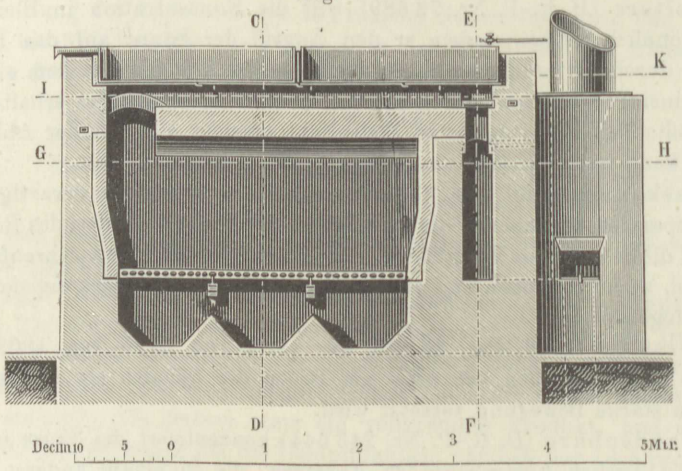
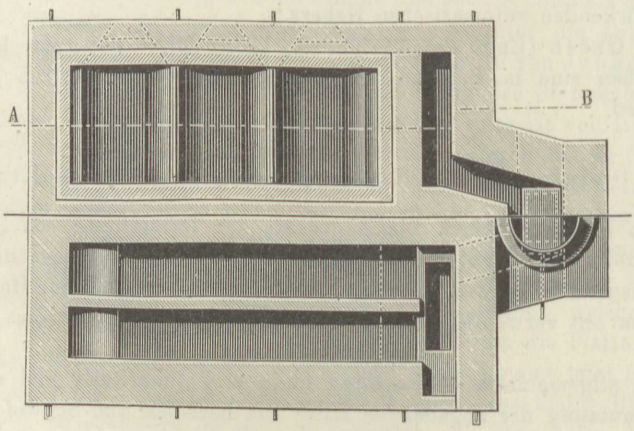


Fig. 401.



kann. Man wird freilich die Hitze der Röstgase dabei nicht so gut ausnutzen können, als wenn die Pfannen direkt auf den Öfen stehen, und man kann auch im letzteren Falle irgend welcher Gefahr des Einlaufens dadurch vorbeugen, daß man die Eisenplatten, auf welchen die Pfannen ruhen, mit einem Rande und einem Ausflußrohre versieht[2]), also ganz wie dies S. 740 für die Salpeteröfen in bezug auf das Natriumbisulfat beschrieben worden ist. Aber auf der anderen Seite hat man z. B. in Oker (nach Bräuning) bemerkt, daß durch die auf den Rostöfen angebrachten Pfannen, wenigstens bei schwefel-

[1]) Hofmanns Bericht 1, 186. — [2]) Bode, Gloverturm, S. 90.

ärmeren Erzen, den Öfen mehr Wärme entzogen wird, als es für den guten Verlauf des Röstprozesses zulässig ist, und sie sind deshalb dort abgeschafft worden.

Während man an einigen Orten mit Hilfe solcher Pfannen über den Kiesöfen sämtliche Kammersäure von 50 oder 52 bis 60° Bé konzentriert, kann man dies an anderen Orten nicht tun und muß doch noch etwas Kohlen zur Vervollständigung der Konzentration aufwenden.

In den Fig. 400 bis 406 ist eine von Bode wirklich ausgeführte Anlage dargestellt, welche zugleich die von ihm angewendeten Pyritöfen zeigt. Sie gehört zu einem Kammersysteme von 1120 cbm, und jeder Ofen erhält im Mittel täglich 800 kg Schwefelkies von Altenhunden, etwa 42 Proz. Schwefel enthaltend. Die Röstfläche eines Ofens hat 3,2 qm Oberfläche; die Roststäbe sind elliptisch, 74 × 40 mm, einzeln drehbar; das Gewölbe 1,31 m über dem Roste, mit $17^1/_2$ cm Sprung. Die Zeichnungen zeigen, wie man jeden der beiden Öfen für sich absperren kann. Die Pfannen sind von Blei, 1,91 × 1,28 × 0,355 m, aus Blech von 40,6 kg pro 1 qm. Sie geben in 24 Stunden bei 1500 kg Kiesverbrauch im ganzen 2250 kg 60 grädige Säure, also 250 kg mehr, als die Kammer in gleicher Zeit produzieren kann; aber da man zugleich 750 bis 900 kg täglich für den Gay-Lassacturm einzudampfen hat, so entsteht aus obiger Mehrleistung keine Unbequemlichkeit. Man setzte bei diesen Öfen jedes Jahr drei neue Pfannen ein, indem man nie wartete, bis eine Pfanne nahe am Durchbrennen war, sondern sie erneuerte, ehe noch das Blech zu dünn geworden ist; dies ist überhaupt unbedingt zu empfehlen. Übrigens betrifft die Erneuerung immer nur die Pfannen für starke Säure; diejenigen für schwache Säure leiden fast gar nicht. Man macht deshalb zweckmäßig die Pfannen für starke Säure von vornherein aus sehr starkem Blei (bis 13 mm dick oder 150 kg pro 1 qm), wo sie dann bis zwei Jahre lang gehen.

Fig. 402.

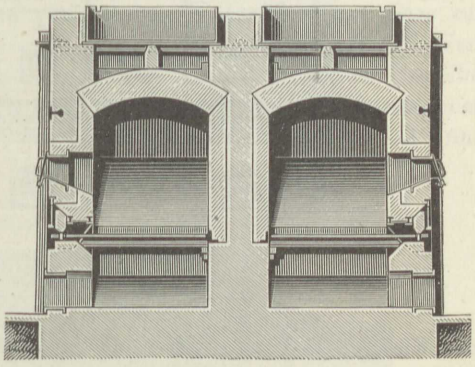
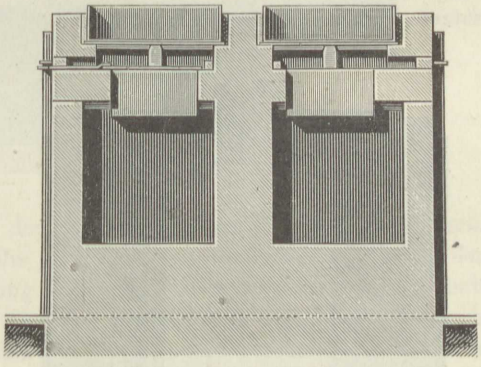


Fig. 403.



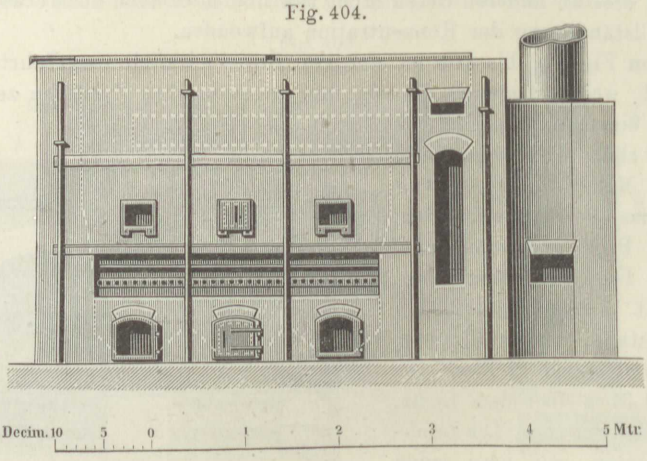
Bode beschreibt a. a. O. auch noch eine Reihe anderer Anlagen und gibt deren Leistungen an; auch Beschreibung und Zeichnung eines Schwefelofens mit Abdampfpfanne.

Die Kosten der Konzentration belaufen sich in diesem Falle nur auf einen geringen Anteil an dem Lohne der Ofenarbeiter und auf diejenigen der

Pfannenerneuerung; Bode berechnet sie in dem konkreten Falle der oben gezeichneten Anlage auf 2,2 ₰ pro 50 kg 60 gräd. Säure und schlägt sie für andere, weniger günstige Fälle auf 3 bis 5 ₰ pro 50 kg an.

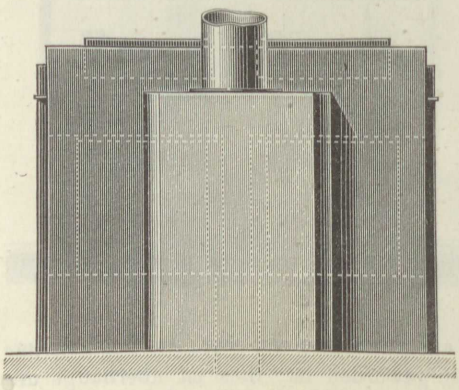
Verschiedene Fabrikanten und Direktoren, darunter solche von großer Erfahrung, sind der Meinung, daß es nicht rationell sei, die Säure oben auf

Fig. 404.



den Kiesöfen zu konzentrieren, da die durch Lecke entstehenden Unannehmlichkeiten und fortwährenden Reparaturen die Kosten der Eindampfung durch eine besondere Feuerung mehr als aufwögen. Dem muß ich aber entgegensetzen, daß ich eine erhebliche Zahl von Fabriken kenne, wo auf den Kiesöfen Säurepfannen angebracht sind, und wo diese Anordnung schon seit vielen Jahren (in einem speziellen Falle kann ich von fast 30 Jahren reden) ohne irgend welche Schwierigkeiten im Gange ist. Dies ist ein vollgültiger Beweis, daß die durch Lecken der Pfannen verursachten Unannehmlichkeiten vermieden werden können, wenn man die Pfannen richtig anlegt und ferner dafür sorgt, daß keine tiefe Säureschicht in ihnen stehen bleibt. Wo die Pfannen nicht direkt auf den Öfen selbst, sondern auf dem Gaskanale (der selbst wieder auf dem Ofen befindlich sein kann) stehen, wo ihr Boden gehörig durch Gußeisenplatten geschützt ist und wo man nur eine niedrige Säureschicht (10 bis 15 cm) in ihnen verweilen läßt, da halten sie sich so lange, wie man will. Man kann sogar sagen, daß diese Einrichtung, wobei ein Teil der Hitze der Röstgase schon hier ausgenutzt wird und nur der andere Teil noch im Glover wirkt, wohl der beste und billigste Weg ist, um Säure in größerer Reinheit zu gewinnen, als das im Gloverturme möglich ist. Letzterer wirkt dann mehr als Denitrierungs- wie als Konzentrationsapparat, und die in ihm produzierte

Fig. 405.



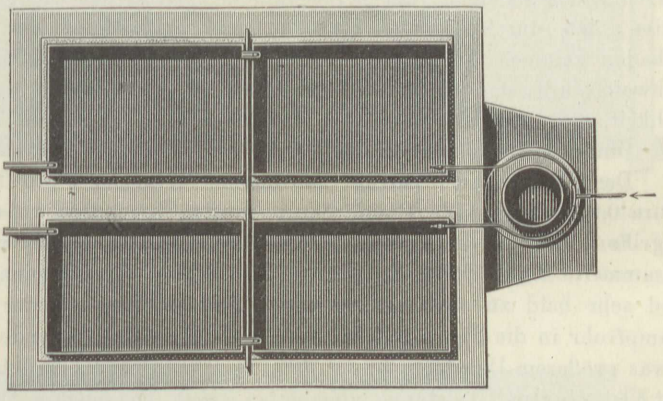
Säure wird nur oder doch hauptsächlich für den Gay-Lassacturm gebraucht, während die Pfannen auf den Kiesöfen die Verkaufssäure liefern.

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

Harris (Engl. Pat. 7728 von 1912) benutzt die Kiesöfengase zur Konzentration von Schwefelsäure in einem stufenweise angeordneten Röhrenapparate.

Bei Schwefelöfen kann man ganz ebensogut die Hitze der Gase zur Konzentration der Säure benutzen, und es ist dies das einzig rationelle Verfahren. In diesem Falle bedeckt man die Öfen nicht mit einem Gewölbe, sondern mit 25 mm dicken Gußeisenplatten, auf welche flache Bleipfannen gestellt werden, wie dies z. B. bei den Stahlschen Schwefelöfen (S. 440 und

Fig. 406.



441) deutlich gezeigt ist. Bei den H. Gloverschen Öfen (S. 445) kommt hierzu noch eine Platinschale. Die teilweise Ausnutzung der Wärme hindert nicht im mindesten die Verwendung der Gase in einem Gloverturme; ich habe diese Kombination mehrfach in Amerika gesehen, wo man den Gloverturm zur Denitrierung und Konzentration der für den Gay-Lussacturm bestimmten Säure benutzte, während die Verkaufssäure in Bleipfannen auf den Schwefelöfen 52 bis 60° Bé konzentriert wird. Die Gloversäure kommt dabei noch immer 62° Bé stark und 126 bis 130° C warm heraus.

4. Pfannen mit Heizung durch gespannten Wasserdampf in Bleischlangen.

Nach Hasenclever[1]) rührt die erste Idee, Schwefelsäure durch indirekten Wasserdampf zu konzentrieren, von Carlier, dem damaligen Dirigenten der Fabrik von F. Curtius zu Duisburg, her[2]). Nach verschiedenen Versuchen verwendete man dort zur Säurekonzentration mit Blei ausgekleidete Holz-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 504. — [2]) In Wirklichkeit gebührt die Priorität einem amerikanischen Patente von Smith und Savage, Nr. 41647 vom Jahre 1862.

kästen von 4 m im Quadrat, auf deren Boden zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 0,03 m lichter Weite und 7 mm Wandstärke liegen, durch welche Dampf von 3 Atm. Spannung strömt. Damit das Kondensationswasser gut ablaufen kann, gibt man dem Boden der Gefäße die Gestalt einer abgestumpften Pyramide, so daß die Behälter in der Mitte 0,60, an den Seiten nur 0,30 m hoch sind. Die beiden Enden jeder Dampfleitung stehen mit einem tiefer liegenden Dampfkessel in Verbindung, in den das Kondensationswasser vermittelst eines selbstwirkenden Wassertopfes kontinuierlich zurückfließt. Wenn die Säure auf 1,7 Vol.-Gew. konzentriert ist, läßt man sie in einen Bleikasten einlaufen, durch den ein Schlangenrohr gelegt ist; durch die Schlange läuft die frisch einzufüllende Kammersäure und wärmt sich dabei vor. In einem Apparate von der angegebenen Größe werden pro 24 Stunden 5000 kg 60 gräd. Säure aus 50 gräd. Säure erhalten, mit einem Kohlenverbrauche von 9 Proz. der 60 gräd. Säure. Dem Kessel braucht nur in dem Maße Wasser zugeführt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist ratsam, über den Konzentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei etwaigem Platzen der Dampfröhren zu verhüten, daß durch die umhergeschleuderte heiße Schwefelsäure jemand zu Schaden komme. Wegen der niedrigen Temperatur verflüchtigt sich keine Schwefelsäure; das Verfahren hat auch noch den großen Vorzug der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauches und geringen Arbeitslohnes.

Obigem Urteile von Hasenclever stimmt auch Bode vollkommen bei[1]).

Der Bleiverbrauch beträgt bei diesem Verfahren[2]) pro Tonne Schwefelsäure 0,2 kg Blei. Die Dampfröhren werden besonders an den Stellen angegriffen, wo sie in die Schwefelsäure eintauchen, weil der darauf angesammelte Staub durch Kapillarität Säure über das Pfannenniveau ansaugt und sehr bald zu weit konzentriert. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas größerem Durchmesser als dem des Dampfrohres an letzteres angelötet hat, ist obigem Übelstande abgeholfen, weil der feuchte Staub jetzt nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Die Fig. 407 und 408[3]) geben einen ähnlichen Apparat wieder, welcher ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird. Der betreffende Kasten von 3,20 × 4,50 m Oberfläche und 0,40 m Tiefe in der Mitte, 0,30 m Tiefe an den Rändern, mit Dampf von $2^1/_2$ Atm. geheizt, liefert in 24 Stunden 5000 kg 60 gräd. Säure, mit einem Aufwande von 500 kg schlesischer Steinkohle, also 10 Proz., während andere für gleiches Quantum nur 8 Proz. brauchen; dagegen fand Bode an anderen Orten wieder 15 bis 18 Proz. Kohlenverbrauch.

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

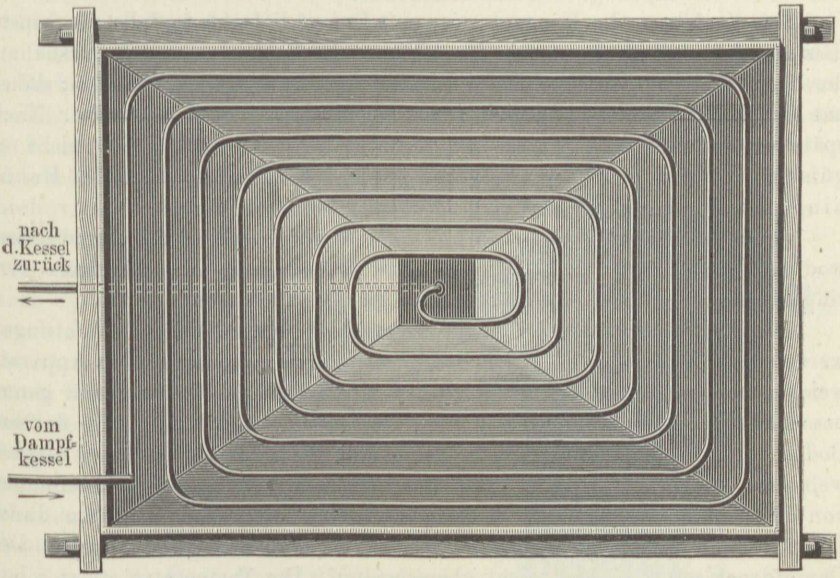
Es ist sehr wichtig, den Ablauf der Säure so anzulegen, daß die Dampfschlange auch beim Ablassen immer bedeckt bleibt und nie der Luft ausgesetzt

---

[1]) Gloverturm, S. 31. — [2]) Hasenclever in Hofmanns Bericht 1875, **1**, 185. — [3]) Nach Bode, Gloverturm, S. 27.

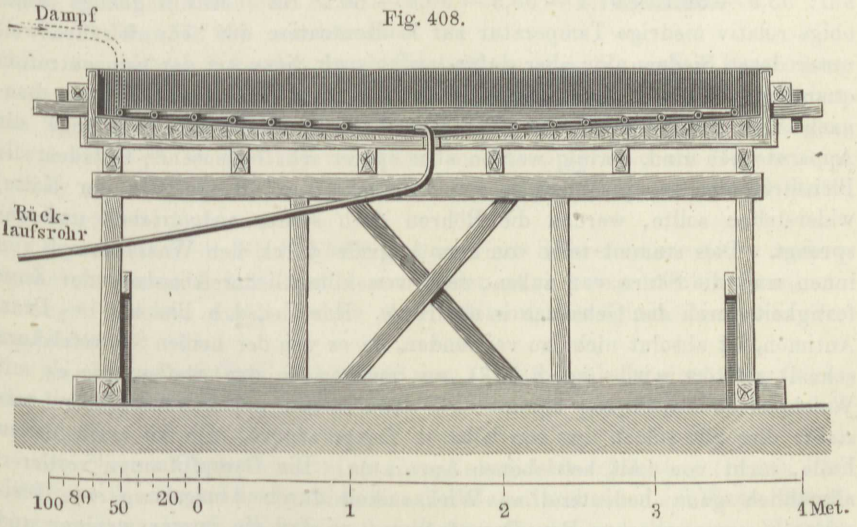
wird, wobei das Blei sehr angegriffen wird. Man soll die Schlange jedes Jahr durch eine frische ersetzen, auch wenn noch keine Zeichen von Abnutzung sichtbar sind.

Fig. 407.



Die gesamten Konzentrationskosten nach diesem Systeme, für Bedienung, Abnutzung des Bleies und des Dampfkessels und Kohlen (bei 9 Proz. Verbrauch davon), rechnet Bode auf 10 bis 11 ₰ pro 50 kg 60 gräd. Säure.

Fig. 408.



Manche Fabrikanten lassen das Kondensationswasser nicht in den Kessel zurückfließen, aus Furcht davor, daß entweder Kesselexplosionen oder Beschädigung des Kessels durch eindringende Säure stattfinden könnte, und gerade daraus erklärt sich der oben angeführte höhere Kohlenverbrauch. Bode macht (a. a. O.) darauf aufmerksam, daß letzteres überhaupt nicht zu

befürchten sei, weil beim Bersten des Dampfrohres der ausblasende Dampf die Säure nicht hineinlassen wird, und daß das erstere auch sehr wenig zu befürchten steht, wenn man das Rückflußrohr nicht in den Wasserraum, sondern in den Dampfdom eintreten läßt.

Das Verfahren der Konzentration mit Dampf liefert jedenfalls die reinste Säure und wurde früher auch für billiger als die anderen, mit Ausnahme der durch Abhitze geheizten Pfannen oder des Gloverturmes, gehalten; daher hat sich auch ihre Anwendung in Deutschland ziemlich viel verbreitet. Nach späteren Nachrichten[1]) wären die Resultate mit Dampfpfannen nicht so günstig, als man es früher angegeben hat; auch aus einer Notiz bei Bräuning, a. a. O., S. 142, scheint dies hervorzugehen.

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

Die in Freiberg für Dampfkonzentration getroffenen Einrichtungen werden von Junge[2]) ausführlich beschrieben. Die dazu dienenden Apparate weichen von den S. 1078 f. beschriebenen ziemlich ab (im Original sehr genau beschrieben). Es sind mit 5 mm Blech ausgebleite Holzkästen mit flachem Boden, auf welchem eine Dampfschlange aus Weichblei, 28 mm im Lichten weit und 7 mm stark, mittels loser Rohrstücke aufruht. Sechs Abteilungen von 294 × 124 × 35 cm mit Schlangen von je 56 m Länge stehen durch Überfälle in Verbindung; die Säure durchströmt alle diese hintereinander. Der Dampfdruck soll $2^1/_2$ Atm. nicht überschreiten. Die Temperatur steigt schon in der ersten Abteilung nahezu auf diejenige des gespannten Wasserdampfes, nämlich auf 125°, dann wenig mehr, in der sechsten Pfanne nur auf 128°; die Stärke der Säure (beim Einlauf 51,4° Bé) steigt in den sechs Pfannen auf: 53,9 — 56,1 — 57,4 — 58,6 — 59,4 — 60,2° Bé. Mithin genügt schon obige relativ niedrige Temperatur zur Konzentration der Schwefelsäure weit unter deren Siedepunkt; aber dafür leistet auch diese Art der Konzentration quantitativ viel weniger als diejenige mit direktem Feuer und erfordert demnach viel mehr Baukosten. Die Unterhaltungskosten sind, solange die Apparate neu sind, gering, werden aber später sehr bedeutend; trotzdem die Bleistärke der Dampfschlangen einem Drucke von 60 Atm. (in der Kälte) widerstehen sollte, werden die Röhren doch später aufgetrieben und gesprengt. Dies stammt teils von dem Angriffe durch den Wasserdampf von innen und die Säure von außen, teils von allmählicher Abnahme der Zugfestigkeit durch den Gebrauch in der Hitze. Hartblei, d. h. Blei mit $1^1/_2$ Proz. Antimon, ist absolut nicht zu verwenden, da es von der heißen Schwefelsäure schnell zerstört wird (vgl. S. 357), am meisten an den Stellen, wo es mit Weichblei in Berührung kommt und dadurch ein galvanischer Strom entsteht; dies gilt jedoch nur von höheren Temperaturen, wie im vorliegenden Falle, nicht von kalt betriebenen Apparaten. Die Dampfpfannen verlieren allmählich ganz bedeutend an Wirksamkeit durch Ablagerung von Bleischlamm usw. zwischen den Dampfröhren, so daß sie immer weniger und schwächere Säure liefern. Sie sind also nur da am Platze, wo es unbedingt darauf ankommt, eine Beschädigung der umgebenden Pflanzenwelt zu ver-

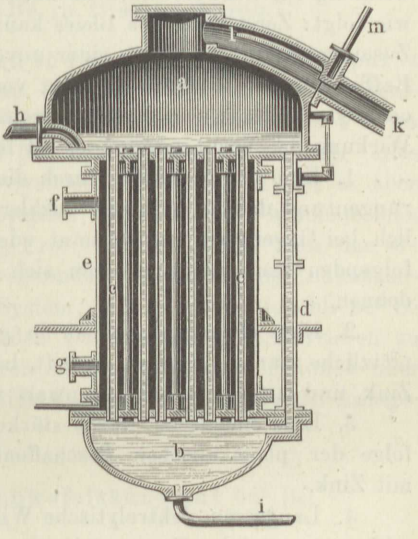
[1]) Zeitschr. f. d. chem. Großgew. 1, 75. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 61.

meiden, die bei ihnen allerdings ausgeschlossen ist, ebenso wie Säureverlust. Sie sind aber weit kostspieliger in der Anlage und im Betriebe als direkt gefeuerte Pfannen.

In Stolberg sind die Dampfpfannen namentlich wegen der vielen Reparaturen längst aufgegeben worden.

Verschiedene neue Dampfkonzentrationsapparate für Schwefelsäure sind in Verbindung mit Eisbereitungsmaschinen eingeführt worden, und zwar sämtlich nach dem Prinzip der Röhrenkessel. Wir erwähnen hier den Apparat von Kux (D. R.-P. Nr. 31 277), Fig. 409. Der obere Teil *a* und der untere *b* sind durch viele Röhren *c*, *c* miteinander verbunden; durch diese sowie das äußere Rohr *d* zirkuliert die Säure. Das ganze System ist von einem Mantel *e* umgeben, in welchen durch *f* Dampf eintritt, der durch *g* austritt. Die verdünnte Säure tritt bei *h* ein, die konzentrierte fließt bei *i* aus; *k* führt die Dämpfe ab und ein Wasserrohr *m*, das sich inwendig in ein vielfach durchlöchertes Rohr *l* fortsetzt, kondensiert die übergerissene Säure.

Fig. 409.



Egells (D. R.-P. Nr. 31 620) beschreibt einen sehr ähnlichen Apparat, in dem die Röhren horizontal liegen und besondere Vorrichtungen ein Durchbiegen derselben verhüten. C. Kurtz (D. R.-P. Nr. 37 713) wendet Bleiröhren an, welche inwendig durch Eisenröhren versteift sind. Der Internationale Vakuum-Eismaschinenverein (D. R.-P. Nr. 38 015) kombiniert eine Bleipfanne mit seitlich davor angebrachten Verdampfungsschlangen. Kurth (D. R.-P. Nr. 38 018) verwendet eine Dampfpfanne mit Gegenstrom. Solvay u. Co. (D. R.-P. Nr. 54 730) bringen darin eine mechanische Luftzirkulation hervor.

Evers (D. R.-P. Nr. 176 369) konzentriert Schwefelsäure (oder andere Säuren) in einem Gefäße, auf dessen Boden zwei konzentrisch angeordnete Schlangen liegen, durch welche die Erhitzungsflüssigkeit hintereinander durchfließt.

Paul Kestner (Engl. Pat. 21 548 von 1911) beschreibt einen Apparat, in dem die Säure durch ein außen von Wasserdampf umspültes Röhrensystem herabfließt.

Die Norsk Hydroelektrisk Kvaelstofaktieselskabet (Franz. Pat. 459 092) läßt während des Durchflusses der Säure durch einen mit Wasserdampf geheizten Turm ihr das Wasser in drei Stadien durch Verwendung von Wasserdampf von 3, 4 und 5 Atm. entziehen. Durch Dampf von 3 Atm. erhält man eine Säure von 65 bis 74 Proz., durch Dampf von 4 Atm. Säure von 74 bis 80 Proz. und durch Dampf von 5 Atm. Säure von 80 bis 85 Proz.

Pritchard und die United Alkali Company (Engl. Pat. 29 542 von 1913) beschreiben einen Röhrenapparat zur Konzentration der Schwefelsäure

mittels Wasserdampf, bei dem die Fugen zwischen den Schutzmänteln für die Röhren und die Ausfütterung des Verdampfgefäßes dem durch die Röhren strömenden Wasserdampf nicht ausgesetzt sind und wobei die Verbindungen der Röhren mit dem Gefäße nicht mit der Säure in Berührung kommen.

Qualität des Bleies für Schwefelsäure-Konzentrationspfannen.

W. B. Hart[1]) erörtert im einzelnen den Einfluß der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Bleies auf dessen Dauerhaftigkeit bei der Anwendung für Schwefelsäure-Konzentrationspfannen. Seine Endschlüsse sind wie folgt: Zerstörung des Bleies kann eintreten sowohl durch seine chemische Zusammensetzung (infolge einer unvollständigen Entsilberung bei der letzten Raffinierung, oder der Gegenwart von Wismut usw., oder der von Schlacken- oder Oxydteilchen); wie auch durch seine physikalische Beschaffenheit. Die Wirkung der Verunreinigungen ist folgende:

1. Eine physikalische, durch die Bildung von leicht schmelzbaren Legierungen und daraus folgender lokaler Durchlöcherung des Bleies, hauptsächlich bei Gegenwart von Wismut oder Zinn. Beim Lecken und der darauf folgenden Konzentration kann sich die Wirkung auf das Blei selbst ausdehnen.

2. Eine chemische, indem in gewissen Stadien der Konzentration eine plötzliche starke Reaktion eintritt, bei Gegenwart von Aluminium, Zinn oder Zink, und langsamer bei Gegenwart von Wismut.

3. Eine chemische, durch stärkere Wirkung der Säure auf das Blei, infolge der physikalischen Beschaffenheit der Verunreinigung, insbesondere mit Zink.

4. Langsame elektrolytische Wirkung kann entstehen durch die Niederschlagung gewisser Verunreinigungen, die sich anhäufen und dann physikalische und chemische Wirkungen hervorrufen.

5. Antimon kann eine starke, schädliche chemische Wirkung haben, während Kupfer, Arsen und Silber nur wenig Wirkung haben und das Kupfer unter gewissen Umständen sogar nützlich sein kann. Bei fortdauerndem Betriebe wird das Kupfer langsam aufgelöst; sein korrigierender Einfluß auf andere Verunreinigungen wird dann verringert oder ganz verloren, so daß z. B. das Wismut seinen schädlichen Einfluß stärker ausüben kann. Dies erklärt die Fälle des Zusammenbruches von Bleipfannen, die längere Zeit hindurch gute Resultate ergeben hatten.

6. Reines Blei wird unter für die Pfannen normalen Bedingungen zweifelsohne weniger als unreines angegriffen.

Fehlschläge aus physikalischen Umständen können eintreten durch fehlerhaftes Umschmelzen des Bleies, durch ungeeignete Temperatur beim Gießen und durch übermäßigen Druck beim Auswalzen in folgender Weise:

1. Erzeugung einer losen, kristallinischen Struktur durch Gießen des Metalles bei zu hoher Temperatur, wodurch Lecken und die damit zusammenhängenden Wirkungen eintreten.

2. Zu starker Druck beim Auswalzen macht das Blei empfänglicher für Angriffe, entweder zeitweilig oder dauernd.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, S. 504—511.

3. Starke Wirkung der Säure in dem temporären, physikalischen Zustande, den das Blei besitzt ehe die Wirkung des Anlassens eintritt, erklärt die Zerstörung von Pfannen, die nur kurze Zeit in Betrieb gestanden haben.

4. Die Wirkung einer Veränderung des physikalischen Zustandes erstreckt sich selbst auf Blei von ausnahmsweiser guter chemischer Beschaffenheit.

Bleigefäße zur Konzentration der Schwefelsäure über Vol.-Gew. 1,76 hinaus kann man nur mittels Anwendung eines Vakuums betreiben, worauf wir weiter unten eingehen werden.

Konzentration bis 60° Bé in Platinschalen.

Konzentration in Platinschalen in Faure und Keßlers Apparat (s. weiter unten). Die Erfinder geben an, daß man damit nur 7 Proz. Steinkohle zur Konzentration von 50 bis 60° Bé gebrauche, wovon noch $4^1/_2$ bis 5 Proz. abgehen, wenn man den Dampf für die Bleikammern benutzt. Dies könnte man freilich bei jedem anderen Systeme ebensogut tun, tut es aber wohl selten, weil zu viel falsche Luft mitgeht. Nach Bode[1]) brauchte man aber in der Tat in einer Fabrik $10^1/_2$ Proz. Kohlen, wobei man das erwärmte Kühlwasser zur Kesselspeisung verwendet. Dieses für die Endkonzentration der Schwefelsäure konstruierte System, auf Konzentration bis 60° Bé angewendet, scheint nicht einmal mit den Dampfpfannen konkurrieren zu können, geschweige denn mit den durch Abhitze gefeuerten Pfannen oder dem Gloverturme, und kann es am wenigsten, wenn man die hohen Anlagekosten dabei bedenkt.

Die Konzentration der Schwefelsäure auf 66° Bé.

Wir haben gesehen, daß wir in den Bleipfannen nur bis zu einer Konzentration von 60° oder höchstens 62° Bé gehen können, letzteres nicht, ohne das Blei schon ziemlich beträchtlich anzugreifen. Im Gloverturme könnte man zwar etwas weiter gehen, da das Blei desselben durch die Ausfütterung so geschützt ist, daß es nur wenig angegriffen wird; die Säure wird eben gar nicht in Berührung mit dem Blei, sondern mit dem steinigen Material der Füllung durch die heißen Röstgase konzentriert und kommt unten mit nur etwa 130° C an, so daß selbst der Boden des Turmes (welcher übrigens sehr dick gemacht wird) nicht merklich angegriffen wird. In der Tat gehen diejenigen Fabriken, welche den Gloverturm mit heißen Gasen von reichen Erzen betreiben, und deren Kammersäure schon 54 bis 55° Bé stark ist, regelmäßig bis zu einer Konzentration von 1,760 Vol.-Gew. oder etwas über 62° Bé, und in einzelnen Fällen kommt man sogar auf 63° Bé, doch ist dies nur Ausnahme und dürfte schon wegen der Haltbarkeit des Turmes Bedenken erregen; ohne dieses Bedenken würde allerdings gerade die Konzentration durch heiße Röstgase im Gloverturme durch entsprechende Modifikation desselben die billigste Methode zur letzten Konzentration der Schwefelsäure sein, weil die dabei entweichenden Dämpfe in die Kammer gelangen und somit nichts verloren geht. Wir werden weiter unten sehen, daß man dies in der Tat auch schon versucht hat.

---

[1]) Gloverturm, S. 90.

Die Konzentration über den Punkt hinaus, den man in Bleipfannen bzw. dem Gloverturme erreichen kann, ist eine viel schwierigere Aufgabe, welche unverhältnismäßig mehr Kosten verursacht, als die erste Konzentration. Bis auf die letzten Jahre war der Erfolg aller anderweitigen Verfahren unsicher, und man war in der Hauptsache nach wie vor auf Apparate aus Glas oder Platin angewiesen, von denen die ersteren durch ihre beschränkte Größe und Zerbrechlichkeit, und die letzteren durch ihren ungemein hohen Preis, bei immerhin nur beschränkter Dauer, große Bedenken gegen sich haben, welche ihre Anwendung sowohl kostspielig als lästig machen.

Nun wird freilich bei weitem die größte Menge der Schwefelsäure in der Technik von keiner höheren Stärke, als man in Blei erreichen kann, meist sogar von einer niedrigeren gebraucht. Zur Sulfatfabrikation, also mittelbar zur Sodafabrikation, braucht man Säure von höchstens 60° Bé, und die englischen Fabriken verdünnen in der Tat ihre Gloverturmsäure in der Regel mit Kammersäure bis auf diesen Grad, oder lassen absichtlich nur so viel 62 gräd. Säure im Gloverturme entstehen, als sie für den Betrieb des Gay-Lussacturmes gebrauchen, und halten die übrige Säure etwas schwächer, was man ja auch durch Mehraufgabe von Kammersäure vollständig in der Hand hat. Für Superphosphatfabrikation wird die Säure meist noch schwächer genommen, und weitaus die meiste Schwefelsäure, welche überhaupt gemacht wird, wird ja für diese beiden Zwecke verwendet. In fast allen Fällen findet freilich die Sulfat- und Superphosphatfabrikation schon in derselben Fabrik wie die Schwefelsäurefabrikation selbst statt, und man geht dann selbstverständlich nicht weiter, als man braucht.

Was indessen die Schwefelsäure betrifft, welche von den Fabriken verkauft wird, so kommt hier ein Motiv in Betracht, das es in vielen Fällen rätlich erscheinen läßt, die großen Kosten und Umstände einer möglichst hohen Konzentration der Schwefelsäure selbst dann nicht zu scheuen, wenn der Käufer auch gar nicht so starke Schwefelsäure verwendet und sie zu seinem Gebrauche erst verdünnen muß. Dies sind die erhöhten Kosten der Verpackung und des Transportes, welche für ein und dasselbe Gewicht an wirklicher Säure bezahlt werden müssen, wenn sie in verdünnterem, gegenüber den Kosten, wenn sie in konzentrierterem Zustande versendet wird. Seit Einführung der eisernen Kesselwagen statt der früher allgemein üblichen Glasballons hat allerdings dieses Bedenken viel von seiner Kraft verloren.

Abgesehen von den Fällen, in denen eine ganz konzentrierte Säure nur wegen der geringeren Verpackungs- und Transportkosten, oder aus alter Gewohnheit und Unkenntnis verlangt wird, gibt es doch eine ganze Anzahl von Fällen, in denen der Verbraucher in der Tat eine möglichst konzentrierte Säure anwenden muß. Dahin gehören unter anderem die Reinigung (Raffinierung) des Rüböles, diejenige der Steinkohlenteer- und anderer Mineralöle; die Raffinierung des Goldes und Silbers; die Darstellung von Nitrocellulose, Nitroglycerin, Nitrobenzol und anderer nitrierter Körper; diejenige von Sulfosäuren des Benzols und Anthrachinons zur weiteren Umwandlung in Resorcin und Alizarin, zur Auflösung des Indigos und viele andere Verwendungen. In vielen Fällen genügt dabei schon eine Säure von 93 bis 94 Proz. SO_4H_2 und die sogenannte 66 gräd. Säure des Handels, auch „englische Schwefelsäure“ genannt, welche dann mit einem rationellen Aräometer nur $65^1/_2$ bis $65^3/_4{}^0$ Bé zeigen sollte, enthält auch nicht mehr (manchmal noch etwas

weniger!). Dagegen wird namentlich für die zuletzt genannten Zwecke (Darstellung von Nitroglycerin und anderen Nitrokörpern) Säure beansprucht, welche wirklich 66° Bé an einem richtigen Aräometer zeigen soll und dann 97 bis 98 Proz. SO_4H_2 enthält. Diese „extra-konzentrierte“ Säure kann man auch noch in Platingefäßen machen, wobei aber viel mehr Platin in Lösung geht, als bei gewöhnlicher „66 grädiger“ Säure (was allerdings bei den Platingoldapparaten von Heraeus nicht zutrifft); man kann auf diesem Wege bis 98 Proz. kommen[1]). Wie wir unten sehen werden, kann man die Konzentration von 95 Proz. an bis 98 Proz. auch in Gußeisen vornehmen. Für manche Zwecke wird eine dem reinen, 100proz. Monohydrat möglichst nahe kommende Säure verlangt, die man früher und auch jetzt wieder durch Zusatz von etwas rauchendem Vitriol zu gewöhnlicher englischer Schwefelsäure machte, eine Zeitlang aber vorteilhafter durch Ausfrieren darstellte (siehe unten).

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

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

---

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

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

Die nach Wollastons Verfahren dargestellten Platingefäße waren oft porös und unganz, so daß Schwefelsäure durchsickern konnte; auch stellten sich darin oft Blasen und Risse ein, welche man nur mit Gold löten konnte. Daher gaben auch die Platinblasen viel Anlaß zur Unzufriedenheit; viel weniger aber, seitdem man nach St. Claire-Deville gelernt hatte, das Platin in großen Mengen durch ein Sauerstoff-Leuchtgasgebläse in Öfen aus Ätzkalk zum wirklichen Flusse zu bringen und völlig dichte Zaine, sogar bis zu 100 kg Gewicht, daraus zu gießen; ferner auch die Fugen, statt mit Gold, mit Platin selbst zu löten, in analoger Weise, wie das Löten der Bleikammern. Seitdem sind die Platinblasen viel dauerhafter und billiger geworden, obwohl das Monopol der russischen Regierung für das Rohmaterial und die unvermeidliche Konzentration der Platinindustrie in sehr wenigen Händen den Preis von Platingerätschaften noch immer ungemein hoch halten.

Als man aber nun die Wahrnehmung machte, daß auch das Platin allmählich von der Schwefelsäure angegriffen wurde (siehe unten) und das darauf verwendete enorme Kapital nicht allein zu verzinsen, sondern auch zu amortisieren war, und als andererseits große Vervollkommnungen in der Fabrikation von Glasretorten und in deren Behandlung gemacht wurden, kamen die letzten wieder mehr in Aufschwung und fingen sogar an, die Platinblasen wieder zu verdrängen, namentlich in England; Hofmanns Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 konnte sagen: „In Lancashire ist die Anwendung von Platinretorten fast ganz aufgegeben worden."

Um der Konkurrenz des Glases zu begegnen, strengten sich die Platinfabrikanten ihrerseits an, durch Verbesserungen in der Konstruktion der Retorten dieselben dauerhafter und billiger zu machen, und haben sich in der Tat einen Teil des verlorenen Feldes wieder erobert. Später wurden sie dann zu erneuten Anstrengungen durch die von Faure und Keßler angewendete Kombination von Platin und Blei angespornt. Schließlich kam noch die innere Auskleidung mit Gold dazu, welche die Apparate viel haltbarer macht.

Heutzutage liegt das Verhältnis so: Es finden sich sowohl Glasretorten als Platinblasen im Gebrauche, und letztere nach dem alten und dem neuen Systeme sehr häufig mit Goldfutter. Die Glasretorten werden mehr für die etwas weniger konzentrierte Säure (92 bis 93 Proz.), die Platinblasen für die konzentrierte (93 bis 96 Proz.) gebraucht; es kommen Fälle vor, wo beide

in derselben Fabrik nebeneinander zu den verschiedenen Zwecken angewendet werden. Im allgemeinen beschränkt sich jedoch der Gebrauch der Glasretorten meistens auf England. Auf dem Kontinent werden fast durchgängig Platingefäße angewendet, mit Ausnahme einiger für den Bezug von Glasretorten ausnahmsweise günstig gelegenen Gegenden, z. B. Montpellier, wo, nach Payens Chimie industrielle **1**, 343 (1877), eine Retorte von 80 Liter Inhalt nur 1 Fr. 60 Cent. kostete, während in Paris und an den meisten anderen Industriezentren dieselben Retorten auf 6 Fr. kamen. Da nun eine dieser Retorten 80 kg konzentrierte Schwefelsäure faßt und im Durchschnitt fünfmal aushält, also 400 kg Säure liefert, so kosteten die Retorten pro 100 kg zu Montpellier 40 Cent., zu Paris usw. 1 Fr. 50 Cent. In Amerika findet man sowohl Glas- wie Platinretorten.

Wie wir unten sehen werden, ist die gewöhnliche englische Methode der Konzentration in einzelnen, intermittierend gefeuerten Glasretorten zwar billig in der Anlage, aber sehr teuer im Betriebe. Aber diesen Vorwurf kann man dem kontinuierlichen Systeme von Gridley (siehe unten) nicht machen, und wenn die seit dem Jahre 1890 eingetretene enorme Preissteigerung des Platins Bestand haben sollte, so würde vermutlich die Konzentration in Glas, Porzellan, Eisen und mit heißer Luft die Platinapparate großenteils verdrängen.

Konzentration in Glasretorten.

Die jetzt übliche Form der Glasretorten für Konzentration von Schwefelsäure ist von Chance Brothers zu Oldbury eingeführt worden, welche sie in ihrer Glashütte zu Smethwick bei Birmingham herstellen. Wir zeigen sie in Fig. 410 (welche, wie auch Fig. 411 und 412, aus Roscoe-Schorlemmers Lehrb. d. Chem. entnommen ist). Sie bestehen aus zwei getrennten Teilen, nämlich einer großen Flasche *a* mit einem Halse, in den ein loser Helm *c* mündet, dessen anderes Ende in eine Öffnung in einem weiten Bleirohre *k* eingeführt ist, welches dem ganzen Retortenhause entlang läuft und schießlich mit einem Schornstein in Verbindung steht. Die Flaschen *a* sind aus dünnem Glase geblasen, so ebenmäßig wie möglich, etwa 0,91 m hoch vom Boden bis zur Spitze des Halses und 0,535 m weit. Sie ruhen auf einem flachen, gußeisernen Sandbade *b* und sind vor direkter Berührung mit der Flamme durch eine runde Platte aus feuerfestem Ton *f* geschützt. In dem Rohre *k*, das die sich verdichtende Destillatsäure in einen Sammelbehälter führt, wird stets durch Kaminzug eine gewisse Saugung hervorgebracht; daher braucht der Helm *c* keinen Kitt zur Verbindung mit der eigentlichen Retorte, denn es könnte durch die Fuge nur Luft eintreten, aber kein Dampf ausblasen. Dies ist sehr wichtig, da der Helm jeden Tag abgenommen und wieder aufgesetzt werden muß. Die erwähnte Saugung hat auch die Wirkung, daß Retorten mit Sprüngen im oberen Teile immer noch weiter arbeiten können, solange die Sprünge nicht bis zum Spiegel der Säure hinabreichen.

Eine Anzahl von Retorten ist immer zu einer Batterie vereinigt, wie es aus Fig. 412 ersichtlich ist, wo *A A* Verdampfpfannen sind, aus denen das Hauptrohr *B* die heiße Säure von 60° wegnimmt. Auf diesem Rohre sind lange, dünne Bleiröhren *d d* (Fig. 411) angelötet, welche man nach Bedarf herunterbiegt, um die einzelnen Retorten zu füllen. *i i* sind Kühlgefäße für die abgezogene starke Säure, aus denen die Säureballons gefüllt werden. Der

Boden des Gebäudes ist etwas nach der Mitte zu geneigt, so daß im Falle des Bruches einer Retorte die Säure in die Rinne *e* und von da durch das Rohr *g* in den Behälter *h* läuft.

Fig. 410.

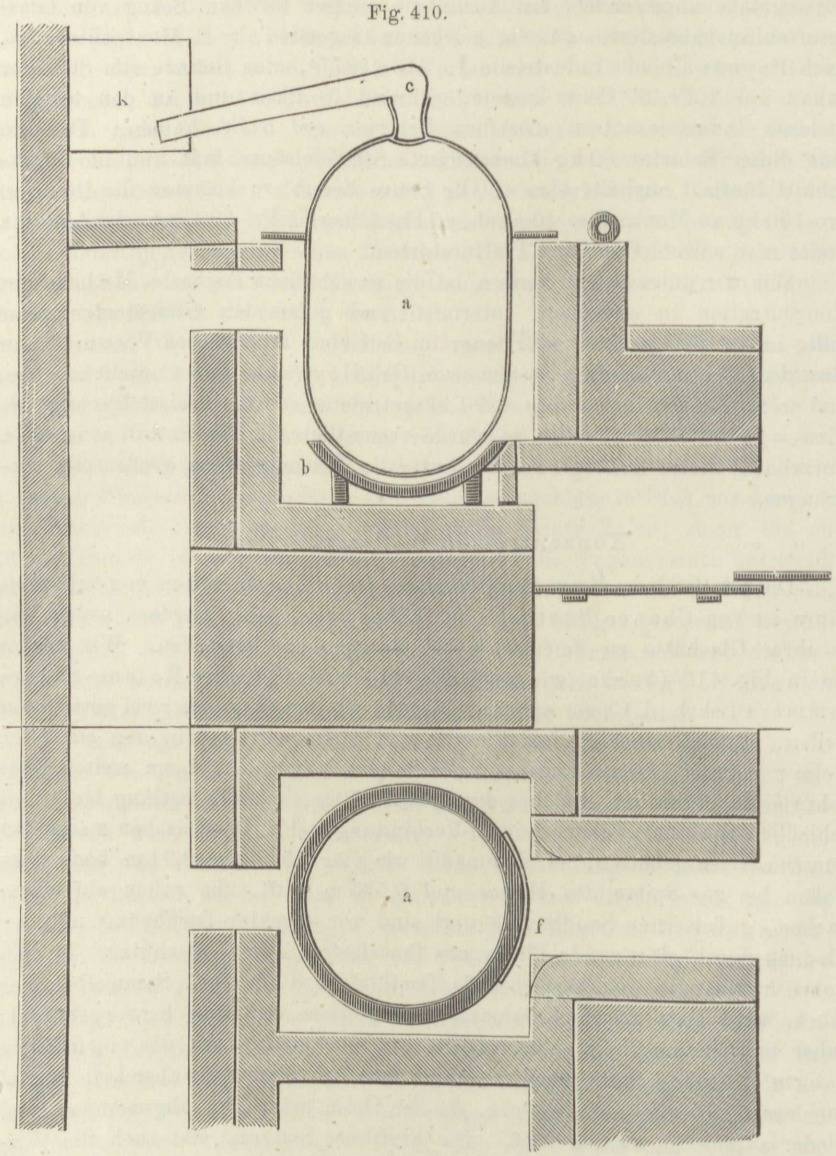


Fig. 413 und 414 geben die Einzelheiten der Einmauerung einer Retorte nach genauem Maßstabe wieder, nach von mir aus der Praxis erhaltenen Zeichnungen.

20 bis 50 solcher Retorten sind in einem eigenen Gebäude aufgestellt, welches immer auf einer Temperatur von 25 bis 30° C gehalten wird. Dieses Lokal ist mit dicht schließenden Fenstern und mit Doppeltüren versehen, und man schließt immer erst die eine Tür, ehe die andere aufgemacht wird, so

daß nie Zugluft eintreten kann, weil nur diese hauptsächlich das Springen der Ballons verursacht.

Jede Destillation dauert, in einem speziell beobachteten Beispiele, zwölf Stunden, worauf nach zwölf Stunden Abkühlung (über Nacht) erfolgt; alsdann wird die Säure durch Heber aus Platin oder dünnem Bleirohr mit sehr

Fig. 411.

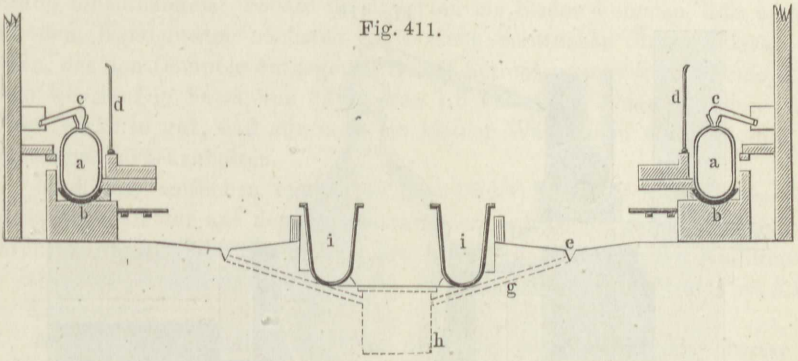
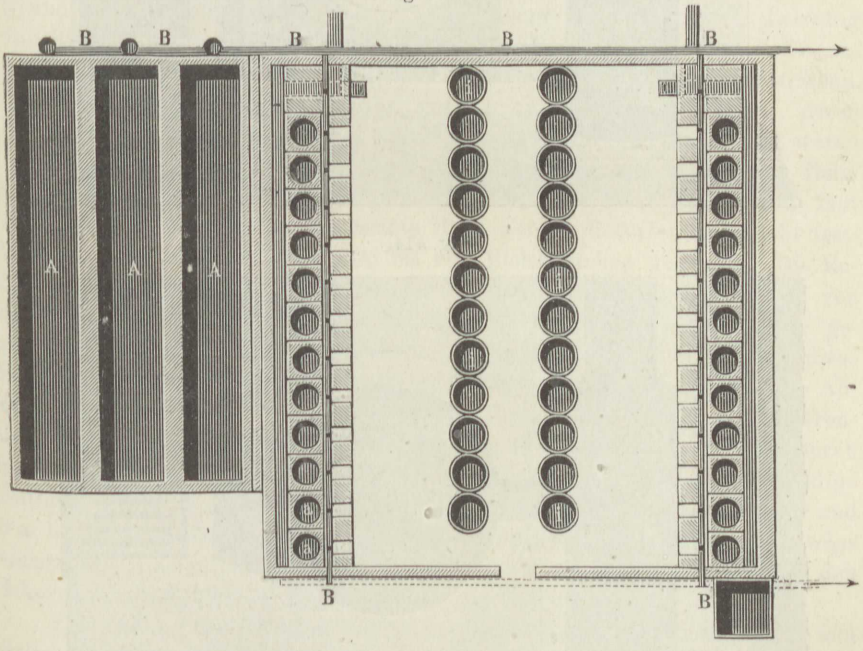


Fig. 412.



enger Mündung abgezogen, nachdem vorher der Helm *c* abgehoben worden ist; die Heber werden mit kalter Säure gefüllt, die enge Mündung wird mit dem Finger verschlossen, der Heber schnell eingesenkt und der Finger abgespült. Manchmal läuft allen Retorten entlang ein Bleirohr mit Öffnungen für jede derselben, in welche die Säure aus dem Heber einläuft; zuweilen läßt man sie auch direkt in die Versendungsballons einlaufen; noch besser aber erst in ein Bleigefäß, worin sie sich abkühlt. Ein anderes Bleirohr läuft über den Retorten hin, um sie mit 60 gräd. Säure zu füllen; die Säure fließt warm, beinahe mit derselben Temperatur ein, welche die Retorten noch besitzen.

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

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

Fig. 413.

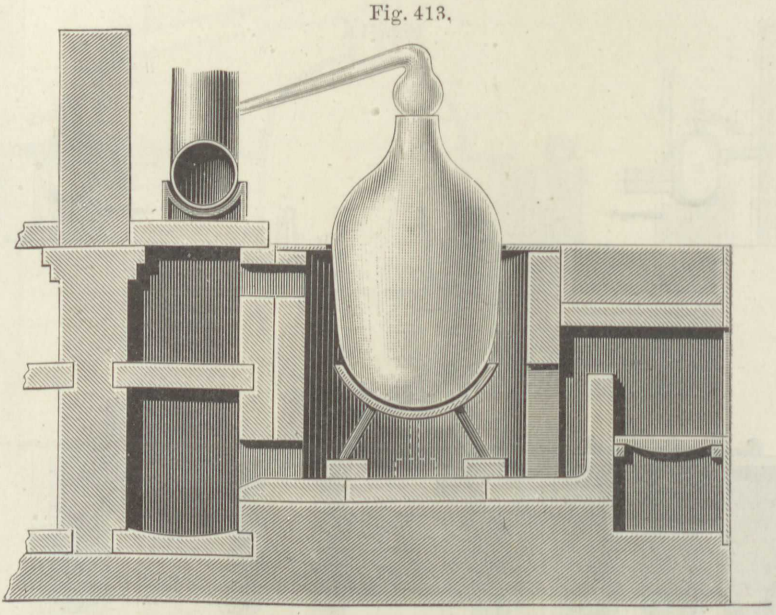
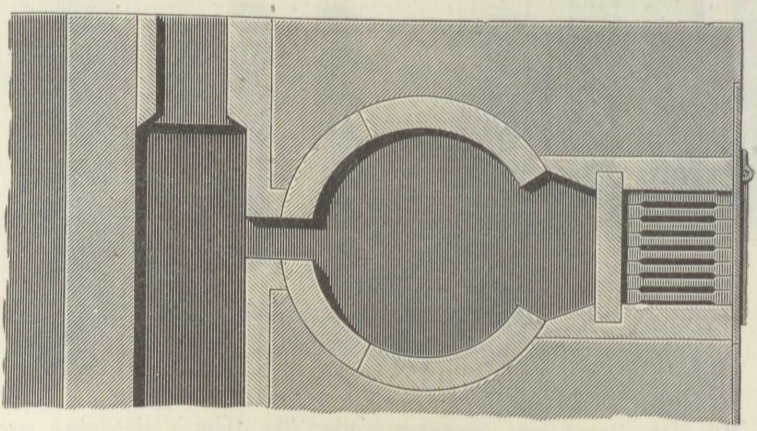


Fig. 414.



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

Die beim Konzentrieren von Schwefelsäure in Glasretorten gebildeten Dämpfe sollten keinesfalls in den Schornstein entweichen. Sie werden zum Teil schon in dem Leitungsrohr verdichtet; aus diesem sollten sie durch einen

kleinen mit Wasser berieselten Koksturm gehen, um vor dem Eintreten in den Schornstein alle Säure auszuwaschen. Im 21. Berichte der englischen Sodafabriksinspektion, S. 45, ist folgende Einrichtung beschrieben. Die Hälse aller Retorten münden in einen wagerechten Bleikanal, bestehend aus einem Boden mit um 75 mm aufgebogenen Seiten, in welche die Seitenwände ohne Lötung hineinhängen. Sobald die Retorten ins Sieden kommen, läßt man an dem dem Kondensator nächsten Ende einen schwachen Strom Wasser eintreten, das den Dämpfen entgegenläuft und am entgegengesetzten Ende durch einen Überlauf in Form von Säure von 1,5 Vol.-Gew. abläuft. Dieses Verfahren wirkt so gut, daß nur noch ein kleiner Waschturm nötig ist, um alle Säurenebel zurückzuhalten.

Nach den amtlichen englischen Berichten[1]) belief sich im Jahre 1890 der Säuregehalt der aus den Konzentrationsapparaten entweichenden Gase im Durchschnitt auf 2,30 Grains SO_3 pro Kubikfuß = 5,26 g pro Kubikmeter; im Jahre 1891 zwischen 0,80 und 1,97, im Durchschnitt 1,36 Grains = 3,11 g pro Kubikmeter.

Ausführliche Mitteilungen über die ganz nach englischem Muster gebaute Glaskonzentrationsanlage zu Mülheim am Rhein gab Lüty[2]) auf Grund eines dreijährigen Betriebes. Die Anlage für eine tägliche Leistung von 3500 kg konzentrierter Säure umfaßte 22 Retorten, in einer Reihe angelegt, jede für sich durch eine eigene Feuerung von 0,43 × 0 32 m betrieben. Die Retorten steckten etwa zu drei Vierteln in eisernen Sandbädern, deren Boden nicht vom Feuer berührt wird (Zeichnung im Original). Sie waren von Thomas Webb u. Co. in Manchester fabriziert und kamen mit Helm auf 27,30 ℳ zu stehen. Der eiförmige Teil hat 94 × 58 cm und faßt 200 Liter. Damit der lose angesetzte Helm sich im Retortenhalse nicht festklemmt, sind über den Hals drei bis vier Bleistreifchen gehängt. Die Retorten sind vorn durch eine über der Feuertürseite aufragende Mauer von dem Arbeitsraume getrennt; ein Schaufenster gegenüber jeder Retorte gestattet, das Kochen darin zu beobachten. Die Helme münden in durch diese Schutzmauer hindurchgehende Bleiröhren von 5 cm Durchmesser, welche Abzweigungen eines davorliegenden 40 cm-Bleirohres bilden, das die abdestillierenden Dämpfe empfängt und sich in gekühlte Bleitürme fortsetzt, die durch einen Schornstein Zug empfangen. Die Bleitürme (über deren inwendige Füllung nichts gesagt ist) sind vier an der Zahl, 80 cm Durchmesser und 5 m hoch, von außen stark berieselt. Die Kondensation darin war keineswegs vollständig; namentlich zu Ende der Arbeit entwichen viel Dämpfe in den Schornstein (was auch in England meist der Fall ist).

Zur Füllung der Retorten mit heißer Säure von 60° Bé diente ein 75 mm weites Bleirohr, mit 13 mm weiten Abzweigungen für jede Retorte, die leicht auf- und abgebogen werden können. Die ganze Anlage befand sich in einem geschlossenen, mit Doppeltüren versehenen Gebäude, das 9357 ℳ kostete. Die Konzentration auf 60° Bé in Bleipfannen von 20,71 qm Grundfläche erforderte:

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

[1]) 28th Annual Report on Alkali etc. Works, 1892, S. 55. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 385.

Die Glaskonzentration erforderte:

16 200 kg Gußeisen	2224,55 ℳ
Mauerwerk	2613,60 „
8324 kg Blei (Röhren, Kondensatoren usw.)	3444,82 „
22 Retorten	600,60 „
	8883,57 ℳ

Der Betrieb begann am Morgen mit Entleerung der noch ziemlich heißen, konzentrierten Säure, wozu Heber aus Blei mit 2 bis 3 Proz. Antimon dienten, die sechs bis sieben Monate dauerten, während Weichblei sehr energisch angegriffen wurde. Die Heber haben unten einen kurzen Seitenansatz und wurden durch eine kleine Luftpumpe angesogen, indem die Mündung inzwischen durch Andrücken einer kleinen Gummiplatte verschlossen wurde. Die heiße Säure lief aus den Hebern in etwa 300 Liter fassende Tongefäße, die außen mit Bleimantel versehen waren, aber oft sprangen, weshalb sie durch mit Wasser gekühlte Bleiapparate ersetzt wurden. Ein wenig Säure wurde immer in den Retorten zurückgelassen und sofort mit 60grād. Säure von 120 bis 130° C nachgefüllt. Entleerung und Füllung dauerten zwei Stunden, während deren die 22 Feuer gelegt wurden. Nach 2 bis $2^1/_2$ Stunden Feuerung kamen die Retorten ins Kochen, worauf sehr sorgfältig weiter gefeuert werden muß, weil sonst heftiges Aufstoßen und Zertrümmerung der Retorte vorkam; meist mußte in diesem Stadium das Feuer gänzlich herausgezogen werden. Das Fertigkochen dauerte noch sechs bis acht Stunden, bei den dem Kamine näheren Retorten 1 bis $1^1/_2$ Stunden weniger als bei den entfernteren.

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

Die Betriebsresultate der ersten 14 Monate waren (abgekürzt aus dem Original):

A. Konzentration auf 60° Bé.

Erzeugt im ganzen 1377,221 t Säure von 60° aus 50grädiger Kammersäure:

Kohlen (die Tonne 8,95 ℳ) für 100 kg 60grād. Säure	0,116 ℳ
Arbeitslohn auf 100 kg 60grād. Säure	0,027 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation auf 100 kg 60grād. Säure	0,119 „
	0,262 ℳ

B. Konzentration von 60 auf 66° Bé.

Gesamterzeugung 1096,446 kg, darunter 650 t starke Säure von 94 bis 96 Proz. (die andere also wohl nur 92 bis 93 Proz.). Aufwand für 100 kg:

Glas (35 Retorten zu 27,30 ℳ)	0,0871 ℳ
Kohlen (659,8 t zu 8,95 ℳ)	0,5390 „
Arbeitslohn	0,2509 „
Reparaturen, Zinsen, Amortisation	0,3600 „
	1,2370 ℳ

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

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

Kohlen	0,4924 ℳ
Glas	0,0750 „
Arbeitslohn	0,2350 „
Reparaturen, Zinsen usw.	0,3384 „
	1,1408 ℳ

Hierbei ist der Verlust der unkondensierten Destillationssäure nicht gerechnet.

Diese Schilderung (durch welche eine frühere derselben Anlage, in Fischers Jahresbericht 1886, S. 263, als veraltet erscheint) zeigt mit vollster Deutlichkeit die großen Kosten für Brennstoff und Lohn bei der gewöhnlichen englischen Konzentration in intermittierend gefeuerten Gasretorten, welche die Methode trotz der geringeren Anlagekosten als eine sehr irrationelle erscheinen läßt. Nach der sehr interessanten, vergleichenden Übersicht von Tate im Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 208, auf die unten wieder verwiesen werden wird, betrugen in England die Kosten einer Batterie von Glasretorten des alten Systems für Erzeugung von 10 Tonnen in 24 Stunden 16000 bis 20000 ℳ, einschließlich des Kondensationsapparates. Der Aufwand an Kohlen zur Konzentration von 1,76 bis 1,838 Vol.-Gew. schwankt sehr, kann aber im Mittel auf 656 bis 700 kg pro Tonne Säure beziffert werden, der Arbeitslohn auf 4,50 ℳ pro Tonne. Der Bruch usw. ist äußerst schwankend.

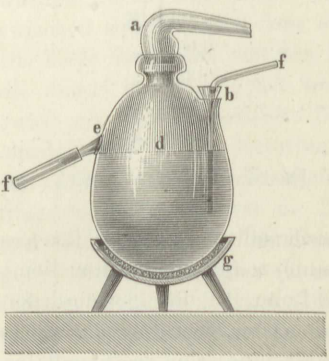
In England machte man früher alle diese Retorten aus Flintglas mit über 40 Proz. Bleioxyd, in der Meinung, daß dies haltbarer sei, neuerdings aber, wie auf dem Kontinent, aus gewöhnlichem Natronkalkglas.

Eine bedeutende Verbesserung gegenüber dem intermittierenden Betriebe der Glasretorten, wie er im obigen beschrieben ist, gewährt die kontinuierliche Konzentration in Glasretorten, wie sie von Gridley, als Mitteilung an Henry Chance, in England 1871 patentiert wurde (Nr. 1243). Hiernach werden mehrere Retorten terrassenförmig in einem schief ansteigenden Ofen angelegt und durch Heber so miteinander verbunden, daß die höchste mit wässeriger Schwefelsäure gespeist wird, welche nach einiger Konzentration in die nächst untere fließt usf. Die niedrigst liegende Retorte ist im heißesten Teile des Ofens.

Über dieses System, welches in vielen amerikanischen und auch in verschiedenen englischen Schwefelsäurefabriken eingeführt ist, mögen folgende Einzelheiten gegeben werden. Die Gestalt der einzelnen Retorten ist aus Fig. 415 (a. f. S.) ersichtlich. *a* ist der lose aufgesetzte Helm, der in das allen Retorten gemeinschaftliche Zugrohr mündet; die entweichenden Dämpfe werden in einem

kleinen bleiernen Koksturme mit Wasser kondensiert. Bei *b* ist in dem eingezogenen Teile der Retorte eine Öffnung, in der ein Trichterrohr hängt, durch das die Säure einfließt. *d* zeigt das Niveau der Säure. *e* ist ein Tubulus, durch den die Säure wieder ausläuft, und *ff* zeigt die Verbindungsröhren, durch welche die Säure von einer Retorte in die andere fließt. Die Retorten stehen in flachen Sandbädern *g*. Es sind in der Regel 16 Retorten zusammengebaut, in vier Terrassen von je vieren, und mit diesen produziert man von Montag früh bis Samstag Mittag 600 Ballons = 46 t. Die Bedienung erfolgt durch je einen Retortenmann und einen Handlanger bei Tage und bei Nacht. Der durchschnittliche Brennstoffverbrauch ist 28 Pfd. Kohlen pro Ballon = 1 ℳ 75 ₰ (sage 16 Proz. des Gewichts der erzeugten Säure).

Fig. 415.

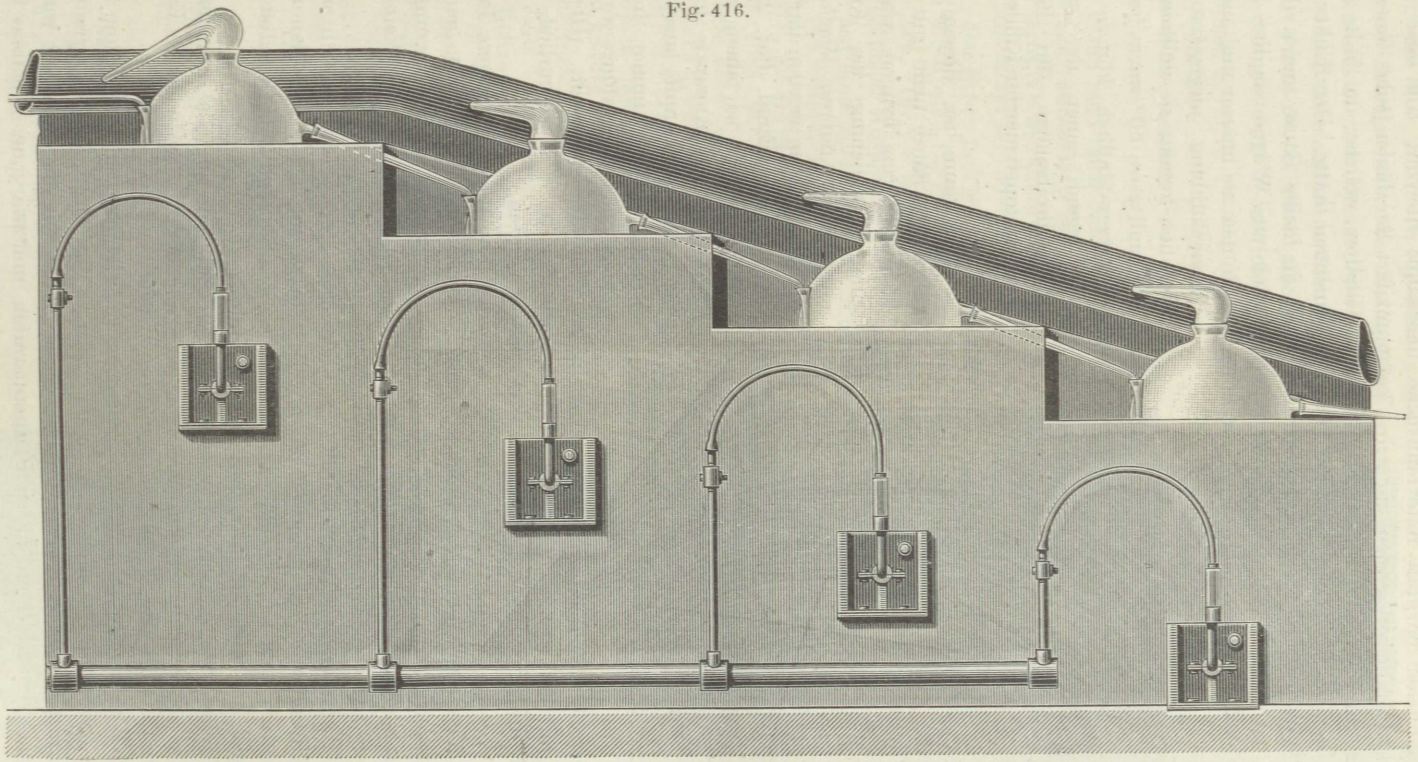


Ich verdanke folgende wichtige Mitteilungen und Zeichnungen über das Gridleysche Verfahren der Güte der Herren Gebrüder Chance zu Oldbury, wobei ich auch Angaben aus einem englischen amtlichen Berichte von Dr. Ballard und meine persönlichen Beobachtungen in der Fabrik zu Oldbury benutze. Das Verfahren ist in Oldbury dadurch verbessert worden, daß zur Erhitzung der Retorten gewöhnliches Leuchtgas mittels Brennern nach dem Bunsenschen Prinzipe verwendet wird. Dies hat die Produktion bedeutend vermehrt, und sowohl Arbeitslohn wie Bruch der Retorten vermindert. Der Bruch hat in einem Zeitraume von zwei Jahren nur Kosten im Betrage von 30 ₰ auf 1 t konzentrierter Säure verursacht; der Arbeitslohn betrug 1 s. 10 d. (gleich 1,83 ℳ), doch erniedrigt sich dieser Betrag ganz erheblich bei größerem Betriebe. Die auf 1 t konzentrierter Säure verbrauchte Menge von Leuchtgas (welches in der Fabrik selbst dargestellt wird) betrug in der ersten Periode mit allen Lecken und Fehlern 3500 Kubikfuß (also fast genau 100 cbm); später ist dieser Betrag noch geringer geworden. Fig. 416, 417 und 418 zeigen die Art und Weise, wie die vier Retorten aufgestellt sind und mittels eines gemeinsamen Gasrohres geheizt werden.

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

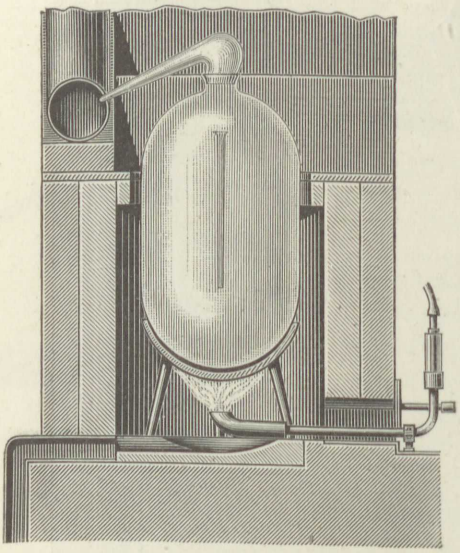
Ein großer Vorteil der Gridleyschen Einrichtung ist der, daß man dabei kein auf die Temperatur eines türkischen Bades geheiztes Retortenhaus braucht. Man schließt alle vier Retorten zum Schutz gegen Zugluft in ein Glasgehäuse ein, das ganz wie die Kapellen (Dunstabzüge) eines chemischen Laboratoriums eingerichtet ist. Dieses Gehäuse ist durch ein Rohr mit einem kleinen bleiernen Koksturme, und dieser wieder mit dem Kamin verbunden, um alle aus den Retorten entweichenden Säuredämpfe noch zurückzuhalten.

Fig. 416.



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

Fig. 417.



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

Bowen (Engl. Pat. 2035, 1883) verfährt bei einem sonst ganz ähnlichen Apparate in der Art, daß die Dämpfe aus jeder tieferen Retorte immer in die nächst höhere eingeführt werden, so daß aus der höchsten nur sehr wenig Schwefelsäure entweicht. (Obwohl dies auf den ersten Blick recht rationell scheint, so wird vermutlich doch dabei die Konzentrationsarbeit zu sehr gestört werden.)

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

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

Glasretorten, zusammengesetzt aus einer unteren, aus Glas bestehenden Hälfte und einer oberen, aus beliebigem passenden Material bestehenden Kappe, beschreibt Schofield (Engl. Pat. 19780, 1891).

Über die Kosten der Konzentration in Glasretorten sind schon oben nach Lüty für intermittierend, nach Chance für kontinuierlich arbeitende Apparate genaue und wohl durchaus zuverlässige Angaben gemacht worden. Sie sind jedenfalls höher als bei Platinapparaten, und zwar ganz bedeutend höher bei intermittierendem Betriebe, wenn auch nicht gerade der Kohlenverbrauch achtmal so hoch wie bei Platinretorten kommt, wie dies hin und wieder an-

gegeben wird. Andererseits scheint doch die von P. W. Hofmann gemachte Angabe über die Kosten der Konzentration zu Dieuze, wo täglich 2500 kg Schwefelsäure in Glas konzentriert wurden [1]), auffallend niedrig, nämlich für 1000 kg konzentrierte Säure:

Kohlen 200 kg	4 ℳ
Arbeitslohn	3 „
Bruch der Retorten	1 „
	8 ℳ

Wenn man nach ihm die Vorsichtsmaßregel anwendet, die Glasretorten alle sechs Wochen auszuwechseln, mögen sie beschädigt sein oder nicht, so könnte man den Bruch fast gänzlich vermeiden und die Kosten für Glas auf 75 ₰ vermindern. (Die viel höheren, von Payen angeführten Kosten, S. 1087, beziehen sich auf eine jedenfalls viel schlechtere Art von Glasretorten.) Dies ist genau so viel, als Lüty angibt (S. 1092), gilt aber eben nur von den besten englischen Retorten, wie sie Perceval, Vickers u. Co. in Manchester, Thomas Webb u. Co. ebendaselbst und Chance Bros. in Smethwick liefern; in Deutschland konnte man sich solche nach Lüty nicht verschaffen.

Eine andere Angabe über die Kosten der Konzentration in Glasretorten findet sich in den Mineral Resources of the United States for 1886, p. 673, angeblich aus einer großen englischen Fabrik, wo täglich 8 t 66grädiger Säure aus 60grädiger Gloverturmsäure dargestellt werden (s. Tabelle a. f. S.).

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

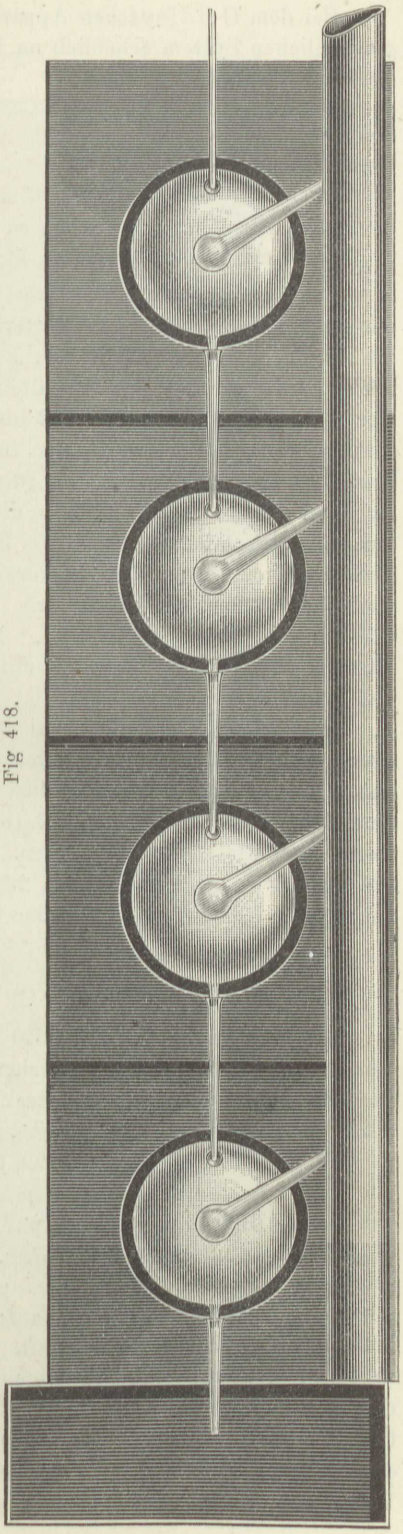


Fig 418.

[1]) A. W. Hofmann, Wiener Ausstellungs-Bericht **1**, 188 (1875).

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

	£	s.	d.
1 t Kohlen	0	16	0
Löhne und Aufsicht	2	0	0
Retortenbruch	0	8	0
Abnutzung und Kapitalzins auf £ 200 zu 50 Proz. im Jahre	0	6	0
Kosten der Konzentration von 8 t	3	10	0
Kosten der Konzentration von 1 t	0	8	9

Für das System von Gridley-Chance betragen nach Tate (vgl. S. 1093) die Anlagekosten von zwei Batterien zu vier Retorten für Erzeugung von 23 bis 25 t pro Woche 4000 ℳ, und 2000 ℳ für das Gebäude. Man kann leicht Säure von 95 Proz. erhalten; für 97 Proz. braucht man mehr Zeit. Der Arbeitslohn beträgt nur 2 bis 3 ℳ pro Tonne der fertigen Säure; an Kohlen braucht man nur $^2/_3$ der für den alten Apparat gebrauchten Menge, etwa 500 bis 600 kg pro Tonne (dies stimmt nicht mit obigem; weiter unten ist dann auch nur von 250 kg die Rede). Der Bruch beträgt nur etwa eine Retorte auf 180 bis 200 t Säure, oder (zu 25 ℳ pro Retorte) etwa 1 ℳ pro Tonne. (In der Diskussion wurde erwähnt, daß der Bruch zeitweilig viel höher steigen könne.) Hoch konzentrierte Säure sei leichter in Glas als in Platin zu machen. Durch aufgelöste oder suspendierte Substanzen verunreinigte Säure ist mit diesem nicht gut zu verarbeiten, da sie viel Bruch verursacht.

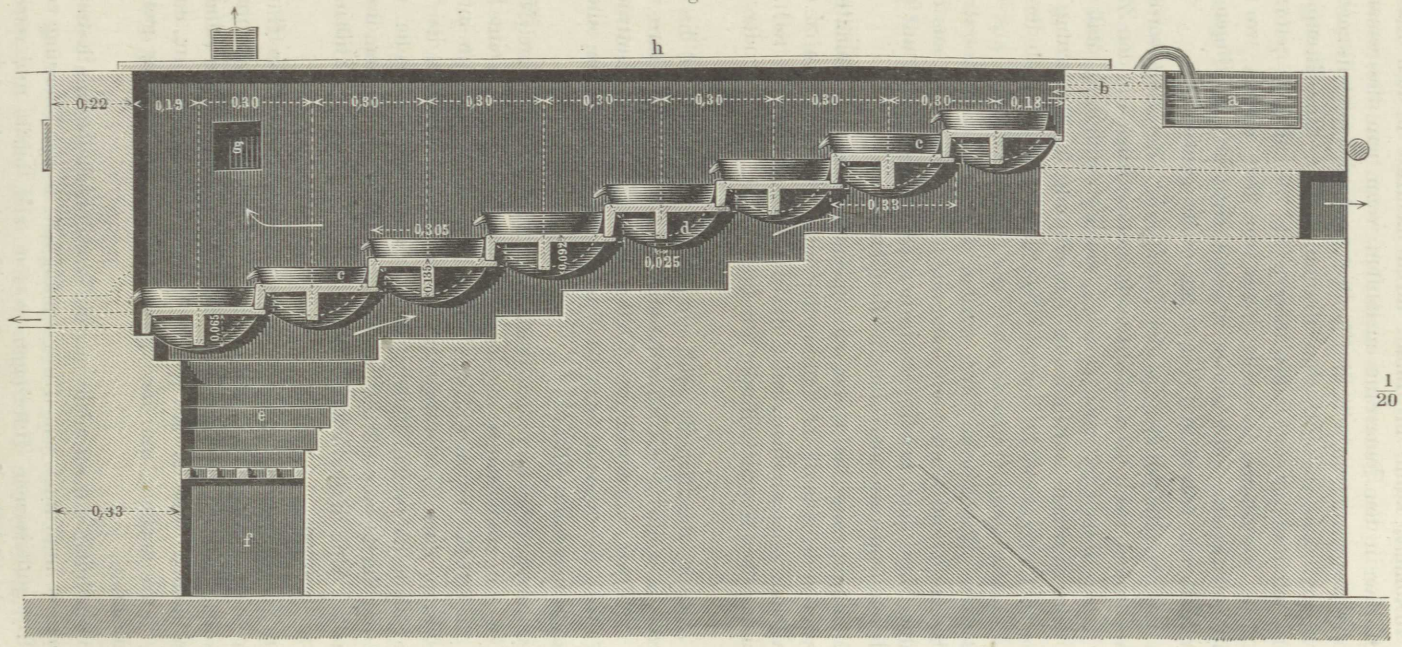
Im Chemical Trades Journal **38**, 77 (1906) werden die Kosten für einen gläsernen Schwefelsäure-Rektifikationsapparat zu £ 23 pro Retorte angegeben, was alle Pfannen, Kühler usw. einschließt. Jede Retorte produziert pro Woche eine Tonne Säure von 1,840 Vol.-Gew., aber man muß für überschüssige Retorten im Falle von Bruch sorgen. Daher erhält man aus einer Anlage von 30 Glasretorten durchschnittlich 23 t Säure pro Woche, mit einem Verbrauche von 225 kg Kohlen pro Tonne der konzentrierten Säure.

Konzentration in Porzellangefäßen.

Hughes (Amer. Pat. 339 552) beschreibt einen demjenigen von Gridley-Chance (S. 1094 ff.) ganz ähnlichen Apparat, in dem statt der Glasretorten Porzellanschalen mit Glasaufsätzen verwendet werden. Ein anderes amerikanisches Patent von 1887 von W. H. Adams wird von Scheurer-Kestner im Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, S. 317 erwähnt.

Ch. Négrier u. Cie. zu Périgueux haben einen Ofen zur Kondensation von Schwefelsäure von 50° Bé auf $65^1/_2$° Bé in Porzellanschalen konstruiert (Engl. Pat. 1422, 1890; D. R.-P. Nr. 61 321), der in Fig. 419 im Schnitt gezeigt ist. Er besteht aus zwei parallelen Reihen von je acht Porzellanschalen, welche terrassenförmig aufgestellt sind, so daß die Säure durch Überläufe von einer in die andere läuft. Die Schalen sind halbkreisförmig, 0,305 m weit und 0,135 m tief. Die beiden auf derselben Höhe befindlichen Schalen ruhen in Eisenkesseln, welche Ausbuchtungen einer einzigen, quer über den Ofen reichenden Gußeisenplatte bilden. Zwischen die Porzellanschalen und die Eisenkessel kommt ein Asbesttuch zum Schutze der Schalen und zur Verhütung des Stoßens, zu welch letzterem Zwecke auch Porzellanstückchen

Fig. 419.


h
b
a
c
d
e
f
g
0,22
0,19
0,30
0,30
0,30
0,30
0,30
0,30
0,30
0,18
0,33
0,305
0,025
0,33
1/20

in die Schalen eingelegt werden. Im Falle des Bruches einer Schale, der nur selten vorkommt, kann ihr Inhalt durch mehrere in den Eisenkesseln befindliche Löcher in den Feuerraum auslaufen; wenn man dies bemerkt, hält man mit der Säurespeisung an, hebt die Ofendecke auf und ersetzt die zerbrochene Schale durch eine neue, was nur zehn Minuten dauert. Eine Eisenplatte mit zwei Kesseln soll drei bis vier Jahre dauern [?]. Sie sind so geformt, daß der untere, als Feuerkanal dienende Raum von dem oberen, wo sich die Säuredämpfe entwickeln, vollkommen abgeschlossen ist; die Fugen werden durch einen Kitt von Asbest und Wasserglas dicht gemacht.

Wenn die Porzellanschalen in die Eisenkessel eingesetzt worden sind, schüttet man groben Sand bis zum oberen Rande der Schalen in den Zwischenraum ein. Jeder Kessel hat zwei Ansätze, welche verhindern, daß er nicht durch die beim Erhitzen stattfindende Ausdehnung in Berührung mit der nächst höheren Porzellanschale kommt. Das Mauerwerk oberhalb der Schalen besteht aus Quarzziegeln (Dinasziegeln), die Decke des Ofens aus Gußeisen oder Glasplatten. Die sauren Gase werden durch einen Wasserstrahl oder sonstwie abgesaugt und kondensiert oder nicht. Die Hitze der aus dem Ofen entweichenden Gase dient zur Konzentration der Säure von 50 auf 60° Bé in einem ähnlichen Apparate oder aber in Bleipfannen.

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

Nach Angabe der Erfinder soll ein solcher Apparat 900 bis 1000 kg konzentrierte (d. h. $65^1/_2$° Bé) Schwefelsäure aus 60grädiger Säure mit Aufwand von 13 Proz. mittelmäßiger Kohle machen; zur Konzentration von 53° Bé auf $65^1/_2$° Bé braucht man 21 Proz. Kohle. Die Kosten eines Apparates betragen insgesamt 400 *M*.

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

In dem Négrierschen Apparate kann man die schmutzigste Gloverturmsäure verarbeiten, welche für Glas- oder Platinretorten ganz unbrauchbar wäre, hier aber infolge der oftmaligen Sedimentierung in den Schalen ganz klare Säure liefert. Dies ist ein großer Vorteil; aber man kann darin nicht gut starke Säure machen, und der Apparat scheint auch wenig geeignet für Massenproduktion.

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

Fig. 420.

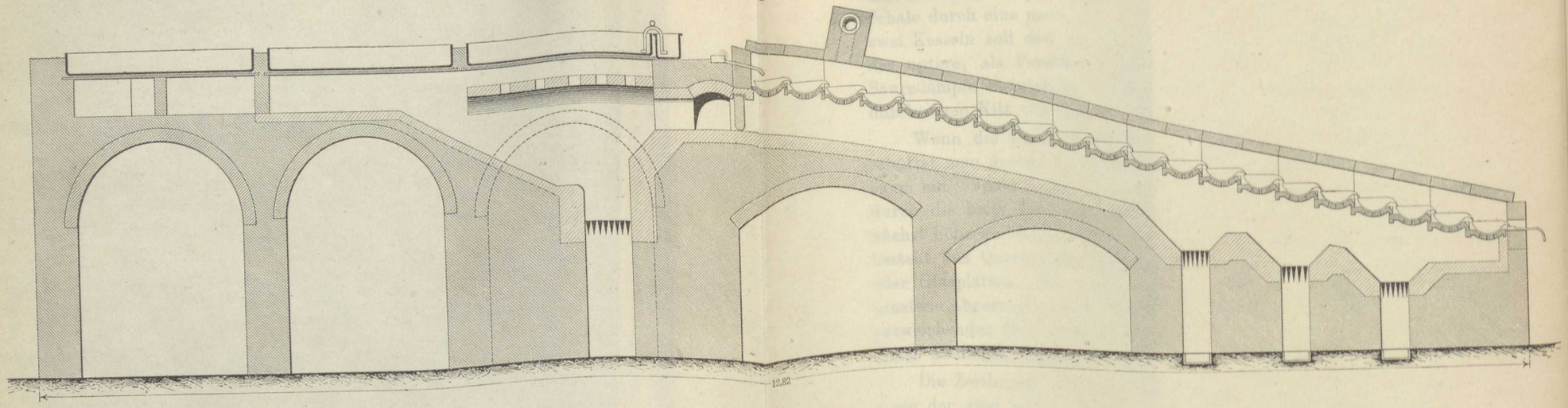
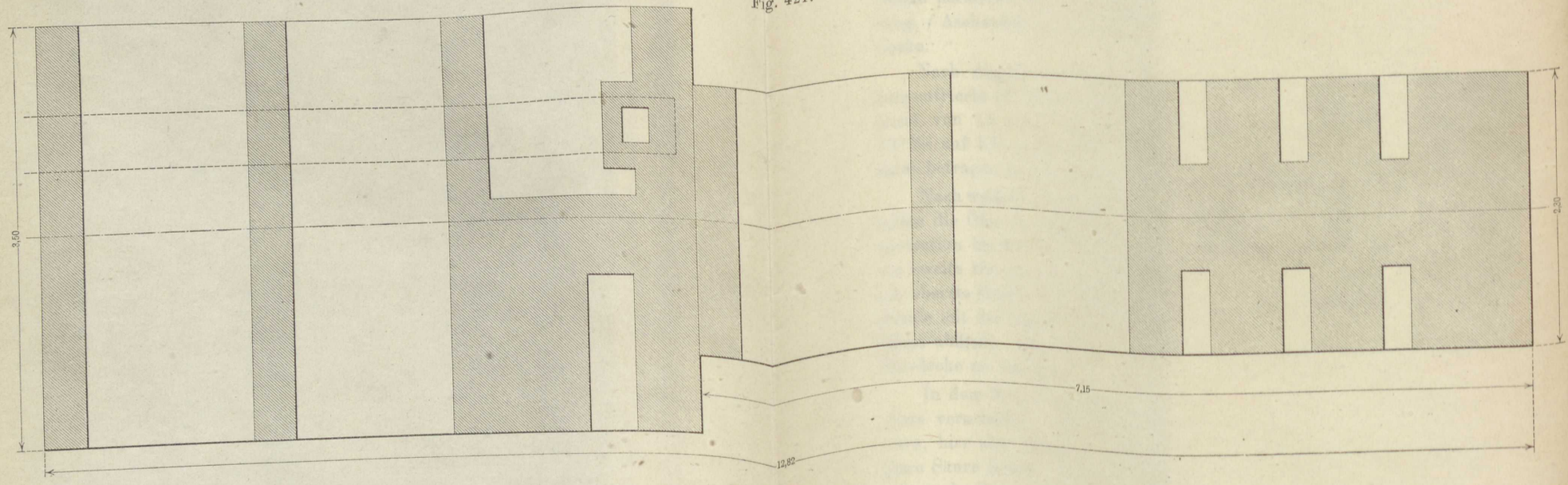


Fig. 421.



Kretzschmar[1]) macht nähere Mitteilungen über von ihm erbaute Apparate nach Négriers Verfahren. Von vier zusammengebauten Öfen streichen die Gase unter drei Reihen von Bleipfannen, wo sie die Kammersäure auf 58 bis 60° Bé konzentrieren und auf 145 bis 149° C erwärmen. Pro Tag und Ofen erhält man durchschnittlich 1257 kg 66 gräd. Säure (welche wirkliche Stärke das bedeutet, ist nicht angegeben; es ist also wohl die ordinäre 66 gräd. Säure = 93 Proz. H_2SO_4 gemeint), mit einem Verbrauch von $23^1/_2$ kg ziemlich geringer englischer Gruskohle auf 100 kg Säure. Der Bruch der Porzellanschalen belief sich monatlich auf fünf Stück von 64, zu 4 ℳ, also pro 100 kg Säure = 1,28 ₰. Dieser Bruch verringerte sich jedoch sehr, als die gußeisernen Platten, in denen die Porzellanschalen sitzen, durch solche aus feuerfestem Ton ersetzt wurden. Die Säuredämpfe von je zwei Öfen gehen in einen Kondensator von Blei, der in eine Kühlschlange und schließlich in ein senkrechtes Rohr übergeht, in dem ein Strahl von komprimierter Luft (oder ein gut ziehender Schornstein) den nötigen Zug hervorruft. Bei Vergleichung mit Platinapparaten ist nicht zu übersehen, daß man in letzteren nicht Gloversäure oder salpeterhaltige Schwefelsäure benutzen kann, daß aber der Négrier-Apparat erheblich mehr Raum und Bedienung (auch mehr Brennmaterial!) braucht.

In Stolberg mußte man das auch dort eingeführte Négrier-System wegen des viel zu hohen Kohlenverbrauches, der geringen Leistung und des häufigen Springens der Schalen wieder aufgeben (1902).

Lemaitre (Franz. Pat. 357 555) beschreibt verschiedene Verbesserungen des Apparates von Négrier.

Nach Pierron[2]) hat Benker in Frankreich eine Anzahl von Apparaten zur Schwefelsäurekonzentration gebaut, die aus Porzellanschalen mit einem Überzuge aus einer speziellen Schutzmasse bestehen und durch verschiedene kleine Feuer geheizt werden. Das Ganze ist in einer Kammer aus Volvic-lava eingebaut; die Schalen brechen nur selten.

Nach direkten Meinungen von Herrn Benker aus dem Jahre 1902 hatte er damals solche Systeme von 20 Schalen seit 10 Jahren mit bestem Erfolge gebaut. In einer spanischen Fabrik brauchte man damit nur 9 Tle. Koks für 100 Tle. Handelssäure von 92 bis 93 Proz. Die Säure sei viel reiner als aus Platinkesseln. Man benutzt sie sogar (aus Kiesen von Saint-Bel), nachdem sie zur Abscheidung der Eisensalze auf 97 bis 98 oder selbst 99 Proz. konzentriert ist, nach der Verdünnung mit destilliertem Wasser als Akkumulatorensäure. Überhaupt dient sie besonders zur Darstellung von reiner, wasserheller Säure, aber auch zur Verwertung von Abfallsäuren (s. unten). Dieses System ist in Fig. 420 und 421 gezeigt. Zwei parallele Kaskaden von je 20 Schalen liefern täglich 4500 kg gewöhnliche 66 grädige Säure oder 3200 bis 3400 kg Säure von 97 bis 98 Proz. H_2SO_4, die erstere mit einem Aufwand von 12 bis 15 Proz. Koks (oder Koks mit Kohle gemischt), die letztere mit 18 bis 20 Proz. Koks. Der ganze Apparat kostet etwa 10000 Frcs., einschließlich der Vorkonzentration auf 60° Bé. Die letztere besitzt eine besondere Feuerung, die jedoch nur für den Anfang in Funktion tritt, da später die Abhitze der Schalenbatterie mehr als genügend zur Heizung

[1]) Chem.-Ztg. 1892, S. 418. — [2]) Monit. scient. 1900, p. 366.

der Bleipfannen ist. Die Schalenbatterie wird durch drei Feuerungen allmählich erhitzt; die unteren Schalen ruhen auf durchbrochenen Tonschalen, die oberen auf Gußeisenschalen. Die Porzellanschalen sind mit einem dünnen, feuer- und säurefesten Kitt überzogen, der auch zur Reparatur gesprungener Schalen dienen kann. Übrigens kommen solche Brüche selten vor; z. B. in St. Denis während $3^1/_2$monatlicher Arbeit, meist auf höchst konzentrierte Säure, nur zwei Schalen, die jede 5 bis 6 Frcs. kosten und mit einer Betriebsstörung von nur 2 bis 3 Stunden eingesetzt werden.

Die Schalen werden alle sechs bis acht Wochen gereinigt und alle sechs bis acht Monate ausgewechselt. Die Decke über denselben besteht aus Volvicsteinen. Die Feuergase und Säuredämpfe sind vollständig voneinander getrennt, indem die Schalen durch Asbest-Wasserglasmörtel eingekittet werden. Die Kondensation der Säuredämpfe geschieht in großen ausgebleiten Kästen, gefüllt mit Steingutbrocken in Erbsengröße. Die letzten (stärksten) Schalen werden, wie man aus Fig. 392 sieht, nicht mehr direkt geheizt; nur auf diesem Wege kann man leicht Säure von 98 Proz. H_2SO_4 gewinnen, weil nur bei relativ mäßiger Hitze und bei nicht zu starkem Sieden eine Dissoziation des H_2SO_4 vermieden werden kann. Die Destillatsäure zeigt nur 4 bis 8° Bé, und so entsteht nur sehr wenig davon, weshalb der Apparat sehr ökonomisch arbeitet.

Nach einer Mitteilung von Hartmann und Benker in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 564 (ohne Abbildungen) bauen sie jetzt den Apparat in etwas anderer Weise. Sie verwenden meist Porzellanschalen von Haldenwanger in Charlottenburg, deren Haltbarkeit durch das jetzt von ihnen angewandte Einsetzen in Schamotteschüsseln bedingt ist. Statt der vier kleineren, in der oben angegebenen Abbildung gezeigten Feuerungen verwenden sie nun eine einzige für jede Kaskade von 800 × 380 mm Rostfläche, die sie tiefer und an das Ende der Gesamtanlage verlegt haben. Dies gestattet die Ersetzung des Koks als Brennmaterial durch Steinkohle. Jede Kaskade enthält 24, die Doppelreihe also 48 Schalen, von denen die vier untersten jeder Kaskade durch ein Schutzgewölbe geschützt werden, was eine sehr ruhige, aber sehr intensive Verdampfung der Säure ohne Aufwallen bewirkt. Die Porzellanschalen sind in Schamotteschüsseln eingesetzt, mit einer trockenen Lage von Asbestfasern zwischen beiden, was einen so guten Schutz gewährt, daß im Mittel nur alle fünf bis sechs Monate eine Schale zugrunde geht. Es destilliert nur sehr wenig Säure über und diese hat nur eine Stärke von 4 bis 8° Bé. Diese Anlage mit 48 Schalen liefert im Jahre 2100 bis 2300 t Säure von 92 bis 93 Proz., oder 1500 bis 1600 t von 95 bis 97 Proz., oder 1200 bis 1300 t von 97 bis 98 Proz., oder 1000 bis 1100 t von 98 bis 99 Proz. Die Gesamtkosten des Apparates, einschließlich Vorkonzentration, Kondensation und Kühlung, stellten sich 1906 auf 11000 bis 12000 *M*. Der Kohlenverbrauch beträgt, anfangend mit Kammersäure von 53° Bé, für 92- bis 93proz. Säure 13 bis 17 Proz., 95- bis 97proz. Säure 24 bis 25 Proz., 97- bis 98proz. Säure 25 bis 27 Proz., 98- bis 99proz. Säure 27 bis 30 Proz., was viel weniger als der Kohlenverbrauch bei dem Keßler-Apparat (s. unten) beträgt. Im Jahre 1906 waren 64 Benker-Apparate im Betriebe (davon 21 in Frankreich, je 11 in Deutschland und Österreich-Ungarn, 7 in Spanien, je 4 in Schweden und Rußland, je 3 in den Vereinigten Staaten und Belgien usw.), und weitere 10 befanden sich im Bau.

Wie wir übrigens weiter unten sehen werden, hat der große Erfolg dieser Anlagen die Firma Hartmann und Benker nicht davon abgehalten, neuerdings die Porzellanschalen für Schwefelsäurekonzentration durch Gefäße aus Gußeisen zu ersetzen.

Ersatz des Porzellans für Verdampfungsschalen usw. durch Quarzglas (Vitreosil).

Wir folgen in der Behandlung dieses Gegenstandes im wesentlichen dem Vortrage von A. Pohl, Direktor der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke, A.-G., in Charlottenburg, abgedruckt in Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 1845 ff.

Die freie Kieselsäure (Siliciumdioxyd, SiO_2) in ihren verschiedenen Modifikationen ist ja einer der wichtigsten Bestandteile der Tonwaren und vieler anderer Kunst- und Naturprodukte, in erster Linie auch der feuerfesten Steine und des Porzellans. Im Zustande von Bergkristall oder Quarzit hat sie einen verhältnismäßig hohen Ausdehnungskoeffizienten (in der Hauptachse 0,000 007 81, senkrecht dazu 0,000 014 19), der bei starker Erhitzung bewirkt, daß das Material zersplittert. Dagegen hat geschmolzener Quarz einen Ausdehnungskoeffizienten von nur 0,000 000 59, also nur $^1/_{24}$ von dem des Bergkristalls, wodurch aus dem ersteren gefertigte Gegenstände geeignet werden, auch schroffem Temperaturwechsel ohne Zersplittern zu widerstehen. Dazu kommt dann noch ihre absolute Säurebeständigkeit.

Die ersten Versuche zur Schmelzung von Quarz (durch das Knallgasgebläse) wurden 1839 von Gaudain unternommen, später von Gautier, aber ohne nennenswerten Erfolg. Erst um das Jahr 1900 wurde die Herstellung von Quarzglas (das ist geschmolzener Quarz) gleichzeitig von verschiedenen Seiten in Frankreich, England und Deutschland in die Hand genommen, ebenfalls mittels des Knallgasgebläses, und daraus kleine Tiegel, Platten, Röhren und Stäbchen angefertigt, was eine sehr mühsame und große Geschicklichkeit des Arbeiters erforderliche Arbeit war, weshalb man auch damals das Gramm solcher Gegenstände mit 1 ℳ und darüber bezahlte. Versuche, den elektrischen Lichtbogen zum Schmelzen von Quarz zu verwenden, wurden mehrfach seit 1901 gemacht, aber ein wirklicher Erfolg damit gelang erst Bottomley und Paget durch ihren 1904 patentierten elektrischen Röhrenofen; doch konnten sie erst 1907 mit einwandfreien Fabrikaten auf den Weltmarkt kommen. Sie verwenden reinsten Quarzsand, während Heraeus in Hanau für seine kleindimensionierten Gegenstände aus Quarzglas noch an Bergkristall festhält. Bottomley und Paget erschmolzen im elektrischen Ofen eine Vorform in Gestalt eines hohlen Quarzzylinders, der an beiden Seiten geschlossen und durch Aufblasen außerhalb des Ofens mittels Preßluft in eisernen Formen zu gebrauchsfähigen Stücken verarbeitet wird. Sie fanden, daß man die Erhitzung im elektrischen Widerstandsofen nicht bis zum Schmelzpunkte des Quarzes, d. i. 1800°, zu treiben braucht, sondern nur bis zum Zusammensintern der Sandkörnchen zu einer teigartigen Masse. In Pohls Mitteilung ist der von Bottomley und Paget benutzte Ofen, der die strahlende Wärme eines zwischen zwei Kohlenelektroden eingespannten Graphitstabes zur Überführung der Quarzsandteilchen in eine teigartige, durch und durch geschmolzene Masse benutzt, abgebildet und eingehend

beschrieben; ferner die Verarbeitung des erschmolzenen Quarzzylinders mittels Düsenzangen in eisernen Formen, worin er durch Preßluft so weit ausgedehnt wird, daß er die Form in allen Teilen ausfüllt. So kann man Schalen, Kolben, große Muffenrohre und kantige Kästen formen, während Rohre zwischen 10 und 130 mm Durchmesser ohne Anwendung von Formen, aber mit Hilfe von Preßluft gezogen werden.

Das Thermal Syndicate Ltd. zu Wallsend-on-Tyne hat die Fabrikation von Quarzglasgegenständen nach den Patenten von Bottomley und Paget übernommen und bezeichnet sie mit dem Namen „Vitreosil". Die Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G. in Charlottenberg hat sich mit der englischen Firma zur Fabrikation nach diesem Verfahren vereinigt und 1910 in Pankow bei Berlin die Deutsch-Englische Quarzschmelze, G. m. b. H., eröffnet.

Pohl führt als wichtigste Eigenschaften des Quarzgutes die folgenden an.

Widerstandsfähigkeit gegen Hitze. Quarzgut hat etwa denselben Schmelzpunkt wie Platin, zwischen 1700 und 1800°; ein sehr merkliches Erweichen zeigt sich aber schon etwas über 1500°.

Der Ausdehnungskoeffizient ist äußerst gering, nämlich 0,000 000 59, d. i. etwa der 17. Teil von dem des Glases. Es kann deshalb einem plötzlichen und starken Temperaturwechsel ohne Bruchgefahr ausgesetzt werden. Kleine Schalen, rotglühend in kaltes Wasser geworfen, zerspringen nicht.

Entglasungstemperatur. Bei anhaltend hoher Temperatur wird der geschmolzene Quarz spröde. Bei 1180° ist der Verlust an Stärke bemerkbar, aber doch nach achtstündiger Erhitzung nicht bedeutend; vierstündige Erhitzung auf 1350° ergibt einen Stärkeverlust von 40 bis 50 Proz. Man darf ihn also nicht anhaltend über 1200° erhitzen; doch ist dies für die chemische Industrie nicht von Belang, da in dieser nur selten Temperaturen über 1100° vorkommen.

Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Quarzgut widersteht jeder Säure, ausgenommen Fluorwasserstoffsäure und Phosphorsäure, bei hoher Temperatur. Die Reaktion der Phosphorsäure auf Quarz beginnt erst über 400°, und bis dahin kann man das Quarzgut auch für diese Säure anwenden; unbedingt für Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure.

Pohl beschreibt nun die Verwendung des Vitreosils zu Apparaten der chemischen Industrie, die wir hier nur aufzählen, aber für die Spezialfälle in der Schwefelsäurefabrikation in den betreffenden Kapiteln näher beschreiben: Röhren zur Einführung der Säuren in die Salpetertöpfe (S. 165 ff.); Lippen und Rinnen des Gloverturmes (S. 881 ff.); Vorwärmung der zu konzentrierenden Schwefelsäure durch abziehende Gase; Konzentration der Schwefelsäure in Schalen (s. unten), Bechern (später zu erwähnen), Kessler-Apparaten (s. später); Kühler für die heiße Schwefelsäure in Topf- und Röhrenform; Retorten oder Kolben für Bereitung reiner chemischer Produkte, von 3 bis 75 Liter Inhalt, mit Aufsatzröhren und Kühlschlangen ganz aus Quarzglas hergestellt; verschiedene Bestandteile der Anlagen für Salpetersäureherstellung; Denitriertürme; Apparate zur Konzentration von Phosphorsäure bis zu 400°; Rohre für Salzsäuredämpfe und andere Zwecke; kleinere Gegenstände für Laboratoriumsbedarf. Sehr wichtig ist auch die Verwendung des Vitreosils, das ein besserer Isolator als Glas oder Porzellan ist, für

viele elektrische Zwecke, worüber ich auf den Aufsatz von Pohl (S. 1854 f.) verweisen muß.

Über die Geschwindigkeit des Zerfalls von Schwefelsäure in Berührung mit heißem Quarzglas stellten Bodenstein und Krauendieck eine Untersuchung an[1]) (s. oben S. 311).

Voelker u. Co. (D. R.-P. Nr. 258351) stellen Quarzgegenstände mit gefärbten oder völlig verglasten Oberflächen dadurch her, daß sie einen durch Schmelzen von Quarzsand um einen elektrischen Widerstandskern erzeugten Quarzkörper mit einem zweiten, ebenfalls genügend erhitzten Quarzkörper durch Blasen vereinigen; dem letzteren ist die für den fertigen Körper gewünschte Oberflächenbeschaffenheit oder Farbe durch geeignete Behandlung gegeben worden.

Schlossberg (D. R.-P. Nr. 258683) verarbeitet Quarzit mit kolloidaler Kieselsäure und Kalk zu einer formbaren Masse, formt daraus Steine und befreit diese von dem Kalk durch Behandlung mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder Salzsäure und Auslaugen mit Wasser (vgl. S. 891).

Unter dem Namen „Siloxyd" wird ein zirkon- und titanhaltiges Quarzglas von Felix Thomas[2]) beschrieben, das nach den von Pohl angeführten Versuchen (a. a. O., S. 1849) vor dem Vitreosil keine nachweisbaren Vorteile haben soll. Er erwähnt auch, daß es einem bedeutenden Laboratorium nicht gelungen sei, mehr als Spuren von Zirkon und Titan darin nachzuweisen. Es sind jetzt an öffentlicher Stelle Untersuchungen im Gange, um über das Verhalten der Zirkon- und Titangläser völlige Klarheit zu verbreiten.

Gegen die ungünstige Beurteilung des Siloxyds durch Pohl wird von der Zirkonglasgesellschaft, G. m. b. H. in Frankfurt, in Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 2349 energischer Protest erhoben. Hiernach ist das Hauptpatent auf den Namen von Wolf-Burkhardt in England im Jahre 1911 (als Nr. 18053) entnommen worden; die Nachfrage nach Siloxyd nehme beständig zu und es seien bedeutende Firmen vom Vitreosil zu Siloxyd übergegangen.

Weiter unten ist die Anwendung von Ferrosilicium für den vorliegenden Zweck erwähnt.

Wir gehen nun näher auf die Verwendung des Vitreosils zu Kaskadenapparaten für Konzentration der Schwefelsäure ein und geben die Ausführungen von Pohl (a. a. O., S. 1850 f.) wieder.

Die Möglichkeit, Vitreosil an Stelle von Porzellan für diese kontinuierlich arbeitenden Kaskadenanlagen zu verwenden, wurde von den Säurefabrikanten sofort erkannt, als man die Eigenschaften des Vitreosils immer mehr schätzen lernte. Bereits im Jahre 1907 wurden in verschiedenen Fabriken Versuche mit solchen Vitreosilschalen mit bestem Erfolg durchgeführt. Es ergab sich, daß die Gefäße gegen die offene Flamme nicht mehr durch dicke Schamotteplatten geschützt zu werden brauchten, da sie ohne Gefahr dem direkten Feuer ausgesetzt werden konnten. Das Resultat war eine erhöhte Ausbeute an konzentrierter Säure mit einem geringeren Verbrauch von Feuerungsmaterial, während der Bruch der Gefäße sehr vermindert wurde.

Die Erfolge bei diesen ersten Anlagen veranlaßten andere Säurefabriken, der Verwendung von Vitreosilschalen näherzutreten, so daß im Mai 1912

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 148 (1912). — [2]) Chem.-Ztg., 9. Jan. 1912.

allein in England 38 Anlagen im Betriebe waren. Ungefähr dieselbe Anzahl arbeitete auf dem Kontinent, während auch nach Kanada, Amerika und Australien Vitreosilschalen geliefert wurden. Zusammen sind ungefähr 5000 Schalen in täglichem Gebrauch, womit eine jährliche Konzentration von etwa 170000 t H_2SO_4 von 65,7° Bé erzielt wird.

Die Konzentrationsanlagen, welche Vitreosilschalen benutzen, bestehen aus zwei oder mehr Reihen von Schalen, die in offenen Schamottesitzen über einem Feuerungskanal hängen. — Das verwendete Feuerungsmaterial besteht aus Koksabfall oder anderem minderwertigen Heizmaterial, da keine Berührung zwischen den Feuerungsgasen und der Säure in irgend einem Punkte der Konzentrationsanlage besteht.

Die Schalen ruhen auf Asbestringen, die in die Schamottesitze passen, und die Ringe dienen als feste Abdichtung zwischen dem Feuerungskanal und dem Gasabzug über den Schalen, und gleichzeitig dienen sie als Auflage für die Schalen.

Früher wurden die abziehenden Feuergase zur Vorwärmung der Säure in Bleipfannen benutzt. Jetzt werden diese Bleipfannen mit Vorteil durch Quarzpfannen ersetzt, da die Bleipfannen durch die Säure doch bald zerstört wurden. — Dieser Schalenvorwärmer ist mit dem Schalensystem durch Vitreosilrohre verbunden, während die heiße Säure aus der letzten Schale durch Vitreosilabflußrohre in einen Vitreosilkühler fließen muß. Die Firma E. Hartmann in Wiesbaden und andere führen solche Anlagen mit bestem Erfolge aus. Die Säure kommt während ihres Laufes durch die Konzentrationsanlage mit keinem anderen Material als Vitreosil in Berührung.

Die Dämpfe aus dem Gasabzuge über den Schalen werden durch Rohre nach einem Skrubber geleitet, der mit einem Kamin verbunden ist. Da die Feuerungsgase mit der Säure nicht in Berührung kommen, ergibt sich nur eine kleine Menge Destillat, der Durchschnitt ist etwa 2 bis 3 Proz. der hergestellten Säure als H_2SO_4 gerechnet.

Die übliche Größe der Konzentrationsanlage besteht aus 50 Schalen, die in zwei Reihen von je 25 aufgestellt werden, oder mit 30 Pfannen in drei Reihen von je 10. Die Leistung ist 5 t Schwefelsäure von 65,7° Bé, von einer kalten Zuführung von Schwefelsäure von 49,7 bis 50,0° Bé ausgehend. — Der Kohlenverbrauch wechselt von 15 bis 20 Proz. des Gewichtes an fertiger Säure und hängt natürlich von der Qualität der Kohle ab.

Größere Anlagen von 10 t Leistung werden dadurch hergestellt, daß zwei Anlagen von je 50 Schalen nebeneinander aufgestellt werden, wobei die Zwischenwand weggelassen wird. — Die 10 t-Anlagen werden ebenso leicht wie die 5 t-Anlagen betrieben und brauchen keine besondere Arbeit.

Die Vorteile des Schalensystems können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Geringe Anschaffungskosten pro Tonne Leistung.
2. Niedrige Kosten für Instandhaltung.
3. Geringer Verbrauch von Kohle geringer Qualität.
4. Kein künstlich hervorgerufener Zug.
5. Wasserklare Qualität der hergestellten Säure.
6. Geringe Quantität verdampfter Säure, die im Skrubber kondensiert werden muß.

Spezialschalen, rund, mit tiefem Ausguß, für Schwefelsäurekonzentration nach dem Benker-Hartmann-System werden in zwei Größen von 3 und

10,5 Liter Inhalt hergestellt; ebenso Spezialablaufrohre für Schwefelsäurekonzentrationsschalen und -anlagen. Auch kommen Spezialschalen mit tiefem Ausguß und Flansch, ungefährer Durchmesser oben 410 mm, Tiefe 185 mm, zur Anwendung.

Unter den neu aufgenommenen Quarzgutgeräten ist eine flache, rechteckige Pfanne mit Ausguß (Fig. 422) bemerkenswert. Diese Pfannen haben für das Terrassensystem bei Schwefelsäurekonzentration wegen der großen Heizoberfläche, die sie bieten, besondere Vorteile. Viereckige Pfannen werden bis zur ungefähren Länge von 610 mm, Breite 317 mm, Tiefe 102 mm hergestellt.

Fig. 422.

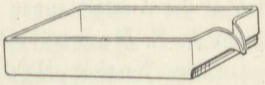
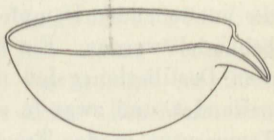


Fig. 423.



Stoffmehl (Franz. Pat. 460 627) verwendet zur ersten Konzentration der Schwefelsäure ein System von Quarzschalen, die zum Teil innerhalb und zum Teil außerhalb eines Turmes aus säurebeständigem Material so aufgestellt sind, daß sie nacheinander von den Feuergasen geheizt werden. Die innerhalb des Turmes stehenden Schalen erhalten die in den außerhalb stehenden bereits stark vorkonzentrierte Säure.

Zanner (D. R.-P. Nr. 260 655; Engl. Pat. 19 481 von 1914; Franz. Pat. 462 016) nimmt die Vorkonzentration der Schwefelsäure in zwei Reihen von Quarzkästen vor, die in einem Raume hinter einem Muffelofen, etwas erhöht, aufgestellt sind. In dem Muffelofen wird dann die Endkonzentration in ähnlichen Kästen aus Quarz oder Gußeisen durchgeführt. Die gußeisernen Kästen können in den Boden der Muffel so eingesetzt werden, daß ihre untere Fläche direkt vom Feuer getroffen wird.

Mackenzie (Engl. Pat. 6415, 1909) beschreibt in seinem Patente die gewöhnliche Konzentration in Bleipfannen bis zum Volumgewicht von etwa 1,75, worauf eine Kaskade von Eindampfschalen aus geschmolzener Kieselsäure (Quarz) folgt. Die Schalen sind mit Abzugskappen bedeckt; ein Luftstrom geht durch die Säure und unterstützt deren Konzentration durch gründliches Aufrühren. Eine besondere Schalenform beschreibt derselbe im Engl. Pat. 2389 von 1912.

Nach dem 44. Berichte der englischen Alkali-Inspektoren (S. 28) hat der Ersatz der Porzellanschalen durch Schalen aus geschmolzenem Quarz (dem „Vitreosil" des Thermal Syndicate in Wallsend-on-Tyne) sehr günstige Resultate geliefert, nämlich Verringerung der Schalenbrüche und daher weniger Verluste an Säure und weniger Stillstände zum Ersatz gebrochener Schalen.

Nach „Chemical Trade Journal" vom 21. Dez. 1912 (**51**, 650) habe in letzter Zeit das Thermal Syndicate, Ltd. in Wallsend-on-Tyne, vor kurzem an ein Regierungsarsenal 700 Vitreosil-Schalen zur Schwefelsäurekonzentration geliefert.

W. Hof (Engl. Pat. 21 291, 1913) destilliert Säuren kontinuierlich, indem er sie durch ein wenig geneigte Röhren aus Quarzglas u. dgl. laufen läßt. Der größere Teil der Säure wird hier verdampft, während die unverdampfte Flüssigkeit mit den feinen Verunreinigungen unten abläuft. Die Dämpfe der reinen Säure werden kondensiert. Man kann bis zu 1000 kg Schwefelsäure pro Quadratmeter der Oberfläche der Röhren in 24 Stunden verdampfen. Das D. R.-P. ist Nr. 279 131; das Franz. Pat. 463 208; das Amer. Pat. 1 099 368.

Siliciumnitrid wird auch für den vorliegenden Zweck von Herre empfohlen [1]).

Röhren aus Silicium stellt die Carborundum Company zu Niagara Falls für das Fortleiten von heißen Mineralsäuren her.

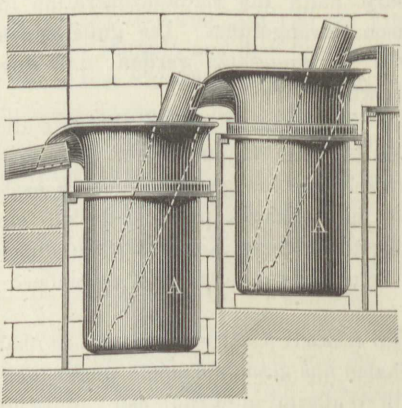
Mason [2]) beschreibt einen aus Bleipfannen und Quarzschalen zusammengesetzten Apparat, in dem man täglich 4 t Schwefelsäure von 95,25 Proz. H_2SO_4 mit einem Kostenaufwande von 4 sh $4^1/_2$ d pro Tonne erzeugen kann, wobei die Austrittsgase nur 2,23 Proz. der Säure mit fortnehmen. Vgl. darüber auch A. E. Marshall [3]).

Die Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskap (Schweiz. Pat. 64234) konzentriert verdünnte Schwefelsäure durch Destillation, wobei die entstehenden Dämpfe durch ein Trocknungsmittel in einem Tröpfelapparat behandelt werden. Ein Kühlmittel wird an mindestens einem Punkte zwischen dem Destillationsgefäß und dem Auslaß für die konzentrierten Dämpfe angewendet, und zwar in solchem Betrage und bei solcher Temperatur, daß die Temperatur in der Trockenzone den Siedepunkt der Verdünnungsflüssigkeit nicht überschreitet.

Becherapparate (Kaskadenapparate).

Eine dem Négrier-System im Prinzip sehr ähnliche Batterie aus Glasbechern, neuerdings aber teilweise oder ganz ebenfalls durch Porzellanbecher ersetzt, wird in verschiedenen Patenten von Webb und ganz ähnlich von Levinstein beschrieben.

Fig. 424.



Webbs erste Patente sind die englischen Nr. 2343, 17407 und 18891 von 1891, und das Deutsche Nr. 61752. Wie die Fig. 424 und 425 zeigen, besteht sein Apparat aus einer stufenweise angeordneten Batterie von 14 oder 16 Glas- (oder Porzellan-) Bechern, etwa 28 cm weit und 55 cm hoch, mit Überlaufschnauzen, die in bewegliche, schief stehende, etwas konische Glasröhren in den nächst unteren Becher münden, so daß die Säure von jedem höheren immer auf den Boden des nächst unteren Bechers, und aus dem letzteren durch einen Kühler in die Versandgefäße fließt. Alle zusammen sind in einer gemeinschaftlichen Heizkammer eingeschlossen; die Dämpfe werden oberhalb derselben fortgeführt. Jeder Becher und jedes Rohr kann von oben her fast ohne Betriebsstörung ausgewechselt werden. Eiserne Platten stützen den Boden, und ebensolche, mit entsprechenden Ausschnitten, umfassen den oberen Rand; die letzteren, mit ihren senkrechten Fortsetzungen nach unten, schließen den Heizraum von dem darüber befindlichen Dampfraume ab. Die Feuergase umgeben die unteren Teile der Becher und dienen zuletzt zur Vorwärmung der frischen Säure. Großes Gewicht wird darauf gelegt, daß die

[1]) Chem.-Ztg. 1915, S. 348. — [2]) Met. and Chem. Eng. 1915, S. 17. — [3]) Ebend., S. 136; Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, S. 350.

Säure immer auf den Boden des nächst unteren Gefäßes fließt, dort die schon konzentrierte Säure nach oben drängt und sich mit ihr gründlich mischt.

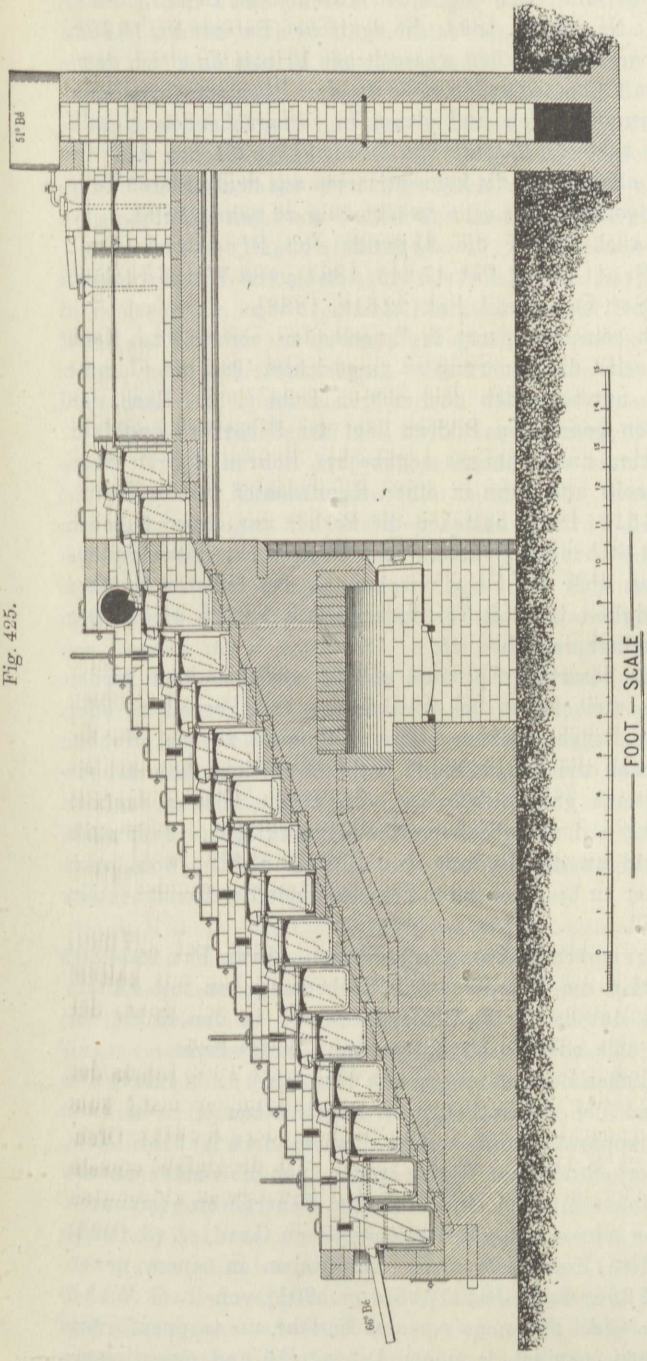


Fig. 425.

Die Kosten eines Apparates von 14 Bechern betragen (abgesehen von der Patentgebühr) 1200 bis 2000 ℳ. Gewöhnlich arbeiten zwei derselben zusammen. 14 Becher produzieren stündlich einen Ballon (sage 90 kg) Säure von 1,838 aus Säure von 1,74 Vol.-Gew., mit einem Verbrauche von weniger als 25 kg Koks. Ein Mann kann vier Batterien zu 14 Bechern bedienen, in welchem Falle der Arbeitslohn nur 2 d. pro Ballon (etwa 2 ℳ pro Tonne) beträgt. Eine Batterie macht 5 bis 6 t starke Säure pro Woche aus Säure von 1,60 oder 11 bis 12 t aus Säure von 1,74 Vol.-Gew.

Der Bruch bei diesem Apparate war anfangs sehr stark, solange nur Glasbecher verwendet wurden, wurde aber sehr vermindert, seitdem die drei niedrigsten Becher durch Porzellangefäße ersetzt worden sind; nach spezieller Erfahrung muß ich hinzufügen, daß es sich weit mehr empfiehlt, alle Becher aus Porzellan zu machen, wie sie von Webb geliefert werden. Man reguliert die Speisung mit Säure mittels eines Thermometers, das sich in dem viertuntersten Becher befindet. Man braucht keine Bleipfanne zur Vorkonzentration und kann sehr gut mit schmutziger Säure, auch gemischten Abfallsäuren von der

Dynamitfabrikation usw. arbeiten. Die durch Bruch oder sonst ausfließende Säure ist leicht aufzufangen und wieder zu benutzen.

Levinsteins Patente sind: die englischen Patente Nr. 19213, 1892; Nr. 2476 und 2835, 1893; Nr. 22844, 1894; die deutschen Patente Nr. 76402, 77331, 80623. Der Apparat ist in allen wesentlichen Prinzipien gleich demjenigen von Webb, enthält aber Abänderungen in den Überlaufröhren usw. Die Becher haben hier runde Böden und sitzen in entsprechenden Metallschalen. Nach einem der späteren Patente von Levinstein werden die verdünnten Dämpfe aus dem oberen und die konzentrierten aus dem unteren Teile der Batterie besonders abgeführt, was sehr zweckmäßig zu sein scheint.

Ganz ähnlich sind auch wieder die Apparate von Bradbury (Engl. Pat. 22327, 1893); von Scott (Engl. Pat. 17215, 1894); von Wilson (Engl. Pat. 14221, 1895); von Schwab (Engl. Pat. 22512, 1896).

Späterhin hat Webb seinen Apparat in Einzelheiten verbessert. Nach Engl. Pat. 29884, 1896, wird die Feuerung so eingerichtet, daß die Flamme eines Gasgenerators vom unteren nach dem oberen Teile zieht. Nach den 1901 in seinen Prospekten gegebenen Bildern liegt der Feuerherd ungefähr in der Mitte der Batterie, und mehrere senkrechte Röhren führen oben die Dämpfe in ein Hauptrohr und dann in einen Kondensator für die Säurenebel. Nach Engl. Pat. 1516, 1901, bestehen die Becher aus einem äußeren und einem inneren darin stehenden Gefäße. Das letztere hat unten Seitenöffnungen und reicht oben über die Überlaufschnauze des äußeren Gefäßes hinaus, so daß die Flüssigkeit in zwei Vertikalschichten geteilt wird. Der Becher hat oben eine abnehmbare Schnauze.

In England sind viele derartige Apparate gebaut, teilweise aber wieder aufgegeben worden, teils weil selbst bei Anwendung von Porzellan- oder Steinzeugbechern zu viel Bruch vorkam, teils weil man zu viel Kohlen brauchte und teils weil man die Säuredämpfe nicht bewältigen konnte, die öfters sogar die Schornsteine ganz ruinierten. Zahlreiche Klagen darüber finden sich in den Berichten der englischen Alkali-Inspektoren. Jedenfalls liegt auch hier die Schuld an der Bildung von Säurenebeln, wohl auch an der im 11. Kapitel näher zu besprechenden Schwierigkeit der Kondensation von Schwefelsäureanhydrid.

Viaillieux und Perrin (Engl. Pat. 28302, 1909; Franz. Pat. 397080) erleichtern die Kondensation der Dämpfe durch Einbettung von mit kaltem Wasser oder kalter Säure durchströmten Schlangenröhren in den Koks, der die Dämpfe zurückhalten soll, oder durch Anfeuchtung dieses Koks.

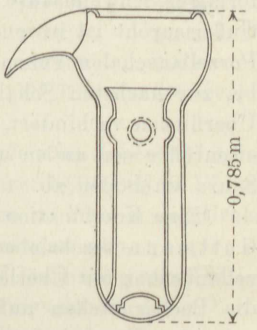
Nach meinen persönlichen Beobachtungen aus dem Jahre 1902 führte der hohe Kohlenverbrauch und der starke Bruch in England immer mehr zum Ersatze der Webbschen Apparate durch andere, insbesondere Keßler-Öfen. Nach dem 38. Alkali-Report, S. 128 hat Webb später auch die Gefäße einzeln mit Helmen und Abführungsröhren in einen von den Feuergasen getrennten Kondensator versehen, was seinen Apparat demjenigen von Gridley (S. 1093) ganz ähnlich macht. Diese Konstruktion ist beschrieben in einem neuen Patente (D. R.-P. Nr. 135886; Engl. Pat. 1515 von 1901) von T. G. Webb und Webbs Patent Limited. Der neue Apparat besteht aus treppenförmig aufgestellten Doppelbechern, nämlich je einem Außengefäß und einem ziemlich dicht anliegenden Innengefäße. Das äußere ist ein Becher mit an einer Seite etwas emporstehendem Rande und an der entgegengesetzten Seite mit

einer Ablaufschnauze, die in das Innengefäß des nächst unteren Bechers mündet. Die Innengefäße besitzen am Boden Öffnungen, durch welche die Säure in den Zwischenraum zwischen beiden Gefäßen eintreten kann. Die Ränder können auch so eingerichtet sein, daß man einen Deckel mit Knierohr aufsetzen kann, der in ein gemeinsames Abzugsrohr für die Dämpfe mündet. Die Säure läuft immer zuerst in das innere Gefäß und dann in den Zwischenraum zwischen diesem und dem äußeren, und von dort in das nächst tiefere.

Mackenzie (Engl. Pat. 6415, 1909) bringt in den Schalen von Kaskadenapparaten Luftröhren zum Umrühren der Säure an, damit sich die Verunreinigungen nicht am Boden ansetzen und Überhitzung bewirken können.

Derselbe (Engl. Pat. 2389 von 1913) konstruiert Kaskadenapparate zum Konzentrieren von Schwefelsäure aus Schalen mit einem röhrenförmigen Ansatz, in dem sich ein loser drehbarer Einsatz befindet. Der Rand der Schalen ist einwärts gebogen, und sie besitzen einen seitlichen Ausguß. Sie können aus Glas, Porzellan, Blei, Quarz oder „Tantiron“ (s. u.) bestehen.

Fig. 426.



Green (Engl. Pat. 27209, 1911) verwendet rechteckige Tröge in der Art, daß während des ersten Stadiums der Konzentration (die durch heiße Gase aus einer einzigen Heizquelle ausgeführt wird) die schwache Säure in parallelen Wegen geführt wird, durch paarweise nebeneinander angeordnete Schalen, und weiterhin durch einzeln angeordnete Tröge, wobei der Säurestrom in zwei oder mehr entgegengesetzt zueinander geneigten Teilen fließt. Während des späteren Konzentrationsstadiums wird der Säurestrom entweder dadurch vermindert, daß man nur eine Reihe aus einzeln angeordneten Trögen verwendet, oder er wird dadurch konstant gehalten, daß man zwei verschiedene Reihen anwendet, und einen oder mehrere Vorhänge aus säurebeständigem Material anbringt, mit einer Öffnung, welche nur die Säure durchtreten läßt, zwischen dem Teile der Kaskade, der paarweise angeordnete Tröge und dem, welcher einzelne Tröge enthält.

J. Harris (Engl. Pat. 7728 von 1912) beschreibt eine Konzentrieranlage für Säuren mit kaskadenförmiger Anordnung der Verdampfgefäße.

Kaskadenapparate zur Konzentration der Schwefelsäure werden auch aus den bekannten Field-Röhren, wie sie in Verbindung mit Dampfkesseln längst verwendet werden, zusammengesetzt. Diese Röhren, deren Form Fig. 426 zeigt, zeichnen sich durch eine ungemein große Heizfläche aus. Sie werden für den vorliegenden Zweck aus geschmolzener Kieselsäure (Quarzglas) oder „Tantiron“ (s. u.) hergestellt und werden sowohl unter der oberen Schulter, wie am Boden durch geformte „Gibsonit“-Blöcke unterstützt. In Chem. Trade Journal **51**, 459 (1912) findet sich die Abbildung einer daraus hergestellten Kaskade zur Schwefelsäurekonzentration.

Carmichael und Guillaume (Engl. Pat. 15678 von 1913) vermeiden den bei Kaskadenapparaten auftretenden Übelstand, daß die dichtere Flüssigkeit die Tendenz hat, am Boden der Schalen zu bleiben, durch die Einschiebung einer Rinne aus Glas, Porzellan oder Quarz, welche diese dichtere Säure aus dem Boden jeder Schale in die nächste abführt. Nach ihrem Engl. Pat. 15679 von 1913 verwendet man eine Reihe von senkrechten Kammern, von denen

immer abwechselnd die eine leer bleibt, während die andere mit Füllmaterial ausgesetzt ist.

Bithell und Beck (Engl. Pat. 25526 von 1913) verwenden eine hohle Säule aus Eisen, Blei, Kieselsäure usw., in der eine Reihe von übereinanderstehenden Trögen angebracht ist, deren Außenwände im Längsschnitt gekrümmt sind und Überläufe nach den darunter befindlichen Trögen haben. Eine spezielle Form der Tröge beschreibt das Engl. Pat. 25802 von 1913, von J. A. Beck, R. Bithell und J. A. Beck u. Son.

Nach dem Berichte der englischen Alkali-Inspektoren für das Jahr 1912, S. 14, gewinnt das Kaskadensystem dort immer mehr an Ausbreitung. Zur Konstruktion der Verdampfgefäße verwendet man Kieselsäure und „Tantiron“ (s. unten).

Nobel (D. R.-P. Nr. 10149) kombiniert Gußeisen, das von dampfförmiger Schwefelsäure nicht angegriffen wird, mit Porzellan wie folgt. Ein Gußeisenrohr ist inwendig mit Vorsprüngen versehen, auf denen durchbohrte Porzellanschalen ruhen. Durch die Öffnung jeder Schale geht ein Glasstab bis zur nächsten Schale hinunter, was das Herumspritzen der Säure beim Überfließen verhindert. Wenn alle Schalen gefüllt sind, erhitzt man die Gußeisenröhre von außen und zieht sowohl die Dämpfe wie auch die konzentrierte Säure am Boden ab.

Eine Kombination einer Säule mit einer Becher-Stufenbatterie wird von Guttmann beschrieben (D. R.-P. Nr. 104793 und 109247). Glas- oder Porzellanbecher mit Überläufen sind in einer senkrechten Spirallinie angeordnet; die Becher stehen auf eisernen Schalen, die an gekrümmten, in Angeln gehenden Türen befestigt sind. Die letzteren in ihrer Gesamtheit bilden eine senkrechte Säule, in deren Inneren die Feuergase die Becher umspülen. Die Verbrennungsluft kann durch die verlorene Hitze des Apparates vorgewärmt werden.

Nach dem 38. Alkali Report, S. 128 ist in England ein Guttmannscher Apparat errichtet worden, aber mit Koksfeuerung statt der Gasfeuerung und anderen Abänderungen.

Die Adamson Chemical Company (D. R.-P. Nr. 104679) konzentriert Schwefelsäure in zwei horizontalen Steinzeugzylindern, von denen eine Anzahl von senkrechten, am Boden geschlossenen Steinzeug- oder Glasröhren in das Feuer hinabhängen, so daß dadurch die Feuerfläche vergrößert wird. [Dies ist das System der Fieldschen Röhren, s. a. v. S.]

Brandenburg (D. R.-P. Nr. 243544) beschreibt einen Apparat zum Eindampfen, Kochen usw. von Schwefelsäure und anderen Flüssigkeiten mit seitlich sitzenden geheizten Behältern. An der Wandung des eigentlichen Verdampfgefäßes sind ein oder mehrere geneigte Ansätze angebracht, die mit dem Inneren des Verdampfgefäßes durch Heber in Verbindung stehen und die in einer Feuerung liegen. Beim Erhitzen der Ansätze entsteht durch diese und die Heber hindurch eine lebhafte Zirkulation. Wenn dadurch die in dem Gefäße enthaltene Flüssigkeit genügend erwärmt ist, so tritt ein Verdampfen und Kochen derselben an der Oberfläche ein, während der Schlamm sich auf dem Boden des Gefäßes absetzt. Die Apparate sind so konstruiert, daß die einzelnen Teile sich beliebig ausdehnen können, ohne einen anderen Apparatenteil auf Zug oder Druck zu beanspruchen, weshalb man sie auch aus Quarz, Glas u. dgl. herstellen kann; auch sind sie sehr leicht zu reinigen.

Konzentration der Schwefelsäure in Platingefäßen.

Trotz eines seltenen Vorkommens und hohen Preises wird das Platin in ausgedehntem Maße zur Konzentration der Schwefelsäure über die in Bleigefäßen zu erreichende Stärke hinaus verwendet.

Das wichtigste Vorkommen des Platins ist im Ural, weshalb die Anordnungen der russischen Regierung über seine Ausbreitung und seinen Preis von ausschlaggebender Bedeutung sind. Die Platinausbeute in Rußland betrug nach United States Geological Survey 1913, S. 1059, in troy ounces (zu 31,1035 g):

Jahr	Amtlich berichtet	Insgesamt geschätzt	Jahr	Amtlich berichtet	Insgesamt geschätzt
1900 . . .	163 060	212 500	1907 . . .	172 752	310 000
1901 . . .	203 057	315 200	1908 . . .	156 792	250 000
1902 . . .	197 024	300 000	1909 . . .	164 118	264 000
1903 . . .	192 976	226 000	1910 . . .	175 716	275 000
1904 . . .	161 950	290 120	1911 . . .	180 400	300 000
1905 . . .	167 950	200 450	1912 . . .	177 375	300 000
1906 . . .	185 792	210 318			

Nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, S. 100 wurden im Jahre 1913 im Ural 299 Pud 18 Pfund, in den letzten 11 Jahren zusammen 3609 Pud 32 Pfund Platin gewonnen. Nach Chem.-Ztg. 1914, S. 810 sollen im Westen des Urals neue bedeutende Lagerstätten von Platin festgestellt worden sein.

Nach Chem.-Ztg. 1914, S. 810 soll die technische Gewinnung von Platin aus dem Vorkommen im Westen des Urals energisch versucht werden.

Von anderen Vorkommen sind noch erheblich das in den Vereinigten Staaten, hauptsächlich in Kalifornien und Oregon, wozu noch ein wenig in Kanada kommt. Die Erzeugung von Reinplatin aus einheimischen Erzen betrug in den Vereinigten Staaten (nach United States Geological Survey 1913, S. 1057), in troy ounces (zu 31,1035 g):

1903	110	1908	750
1904	200	1909	638
1905	318	1910	773
1906	1439	1911	940
1907	357	1912	1005

Die letzte Zahl, also 1005 Troy-Unzen für 1912, entspricht 31,259 kg.

Australien liefert nach Chem.-Ztg. 1913, S. 760 300 bis 400 Unzen, Birma (ebend., S. 1514) etwa 57 Unzen. Nach derselben Quelle (1913, S. 1452) ist auch in Deutschland, im Westerwald, vor kurzem ein Platinvorkommen festgestellt worden, das bis auf 60 g für die Tonne geht und „nach vorsichtigen Schätzungen" einen Gesamtwert von 14 Milliarden Mark besitzt. Näheres bleibt abzuwarten!

Zur Ausbeutung des deutschen Vorkommens von Platin hat sich[1]) eine Gesellschaft unter dem Titel „Gewerkschaft Schlägelsberg" in Westfalen gebildet, die Ende Mai 1914 in Düsseldorf eine Gewerkenversammlung hielt, auf der ein eingehender Bericht über das Platinvorkommen in Westfalen abgestattet wurde. Die Entdeckung desselben ist Herrn Karl Schreiber zu verdanken. Dr. Hommel arbeitete eine technische Methode aus, nach der man die Erze noch bei einem Platingehalt von nur 5 g pro Tonne mit

[1]) N. Z. Ztg. vom 24. Juli 1914.

Gewinn verarbeiten kann. Die Verarbeitungskosten bis zum fertigen Platin belaufen sich auf etwa 20 ℳ pro Tonne [des Erzes]. Es ist das Vorhandensein von mehreren Millionen Tonnen des platinführenden Gesteins festgestellt worden. Man stellt zunächst ein Roh-Konzentrat her, aus dem man 500 g Reinplatin pro Tonne gewinnen kann. Das deutsche Vorkommen ist um so wichtiger, als die Produktion im Ural von Jahr zu Jahr zurückgeht, was gleichzeitig mit dem gesteigerten Verbrauche für Kontaktzwecke (s. Kap. 11) ein gewaltiges Ansteigen der Preise des Platins bewirkt hat (s. unten).

Über Arbeiten der Wissenschaftlich technischen Reichsanstalt über Ersatz des Platins berichtet die Elektrochem. Ges. 1915, S. 260.

Nach Michel[1]) ist in verschiedenen Fällen, wo man in Gesteinen Platin gefunden haben wollte, dies auf dessen Gegenwart in den Reagenzien, insbesondere der Bleiglätte, zurückzuführen.

Die Gesamtproduktion der Erde an Rohplatin betrug nach United States Geological Survey 1913, S. 1058 in troy ounces pro Jahr:

	1910:	1911:	1912:
Rußland	275 000	300 000	300 000
Kanada	30	30	30
Australien	332	470	500
Columbia	10 000	12 000	12 000
Vereinigte Staaten, aus heimischem Rohplatin	390	628	721
„ „ „ ausländischem und heimischem „matte and bullion" Rohplatin	1 000	1 200	1 300
Borneo, Sumatra usw.	209	—	200
Insgesamt	286 961	314 328	314 751

Der jährliche Verbrauch an Platin wird von Siebert[2]) auf etwa 6000 kg angegeben, wovon die chemische und elektrische Industrie ein Drittel aufnimmt.

Der Preis des Platins ist seit einigen Dezennien fortwährend gestiegen, infolge seiner immer weiter greifenden Verwendung für Elektrizitätszwecke und als Kontaktsubstanz, während der Gehalt der uralischen Lager beständig abnimmt. Sein Preis, als Kessel geformt, betrug nach Hasenclever[3]) pro Kilogramm:

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

Die Preisbewegung in den darauf folgenden Jahren ist wie folgt gewesen (für jedes Kilogramm sind bei Platinkesseln noch etwa 25 ℳ für die Verarbeitung hinzuzusetzen, s. Tab. a. f. S.).

Im ersten Halbjahre 1913 betrug nach Reusch[4]) der Preis des Platins 6100 ℳ pro Kilogramm. Anfang Juli war er 6000 ℳ für neues und 4000 bis 5000 ℳ für Altplatin. Nach einer Verfügung der russischen Regierung vom 7. Januar 1914 soll das rohe (ungereinigte) Platin bei der Ausfuhr über

[1]) Chem.-Ztg. 1915, S. 6 u. 287. — [2]) Ebend., Rep. 1914, S. 84. — [3]) Chem. Ind. 1892, S. 70. — [4]) Chem.-Ztg. 1914, S. 442.

die Grenze einem Zolle von 30 Proz. des Wertes (den der russische Ministerrat festzusetzen hat) unterliegen, was für das Weltgeschäft in Platin von einschneidender Bedeutung ist.

Jahr	ℳ	Jahr	ℳ	Jahr	ℳ
1893	1300	1900	2450	1907	3650
1894	1300	1901	2600	1908	2400
1895	1500	1902	2600	1909	3700
1896	1600	1903	2500	1910	5000
1897	1650	1904	2650	1911	6100
1898	1800	1905	2800	1912	6667
1899	2200	1906	5000		

Form der Konzentrationsapparate aus Platin. Die früher angewendete Form von Platinretorten (Blasen) ist in der 1. Aufl. d. W. **1**, 487 bis 492 und in der 2. Aufl. **1**, 630 ff. ausführlich beschrieben und abgebildet; daselbst sind auch Angaben über Größe, Kosten und Leistungsfähigkeit der früheren Retorten gegeben, was aber alles jetzt veraltet ist. Wir werden daher nur die neueren Formen der Platingefäße beschreiben.

Infolge der drohenden Konkurrenz, die den Platinblasen gemacht wurde, erst durch die Verbesserungen in den Glasretorten, später durch den kombinierten Platinbleiapparat von Faure und Keßler, haben die beiden großen Fabrikanten von Platinapparaten (Desmoutis, Quennessen u. Cie. in Paris und Johnson, Matthey u. Co. in London) die Konstruktion der Platinblasen wesentlich verbessert, und sie namentlich viel leichter gemacht, indem die größte Stärke nur in dem, dem Feuer direkt ausgesetzten Boden beibehalten wurde. So hatten z. B. Johnson, Matthey u. Co. 1867 zu Paris einen Apparat für 5000 kg täglich zu nur 41 000 Frcs., und einen solchen für 8000 kg täglich zu 62 500 Frcs. ausgestellt. 1876 empfahlen sie schon leichtere Apparate, die für Produktion von 4500 bis 5000 kg Säure täglich 1200 £, für 7500 bis 8000 kg Säure 1750 £ kosteten. Alle diese sind jetzt als veraltet anzusehen. Die heute gebräuchlichen Apparate sind größtenteils nach den Systemen von Prentice oder Delplace konstruiert, die hier gezeigt werden sollen.

Der Apparat von Prentice (Fig. 427 bis 429) besteht aus folgenden Teilen.

Der Kessel *B* ist nicht mehr (wie früher allgemein) von runder Form, sondern länglich viereckig oder oval, und zwar für eine Produktion von 4000 bis 5000 kg 66grädiger Säure in 24 Stunden 0,92 m lang und 0,46 m breit; die Säure tritt am hinteren Ende ein und am vorderen wieder aus; ein Heber ist nicht mehr vorhanden, sondern wird durch einen Überlauf ersetzt. Ein solcher Kessel wiegt einige 20 kg und kostete bei früheren Platinpreisen einschließlich Auslauf, Kühler, Eisenring usw. etwa 20 000 ℳ.

Außerdem liefert die Firma noch zur vorgängigen Konzentration Platinpfannen mit gewelltem Boden, nach Prentices Patent, wie sie Fig. 427 bei *A* zeigt; doch können statt dieser auch gewöhnliche Bleipfannen vorhanden sein.

Genauere Angaben über diese Apparate sind von Direktor Stroof aus Griesheim in der Chem. Ind. **1**, 194 gemacht worden. Man hat dort drei solcher Apparate, bestehend aus je einem geschlossenen Kessel mit Helm, 900 mm lang und 450 mm breit, und je zwei offenen Pfannen, 1250 mm lang und 450 mm breit; letztere 120 mm hoch, und befindet sich am oberen Rande eine um die Platinpfanne laufende Rinne, welche an zwei Stellen mit Abläufen versehen ist. Die Pfanne hat eine doppelte Bleibedachung mit

Fig. 427.

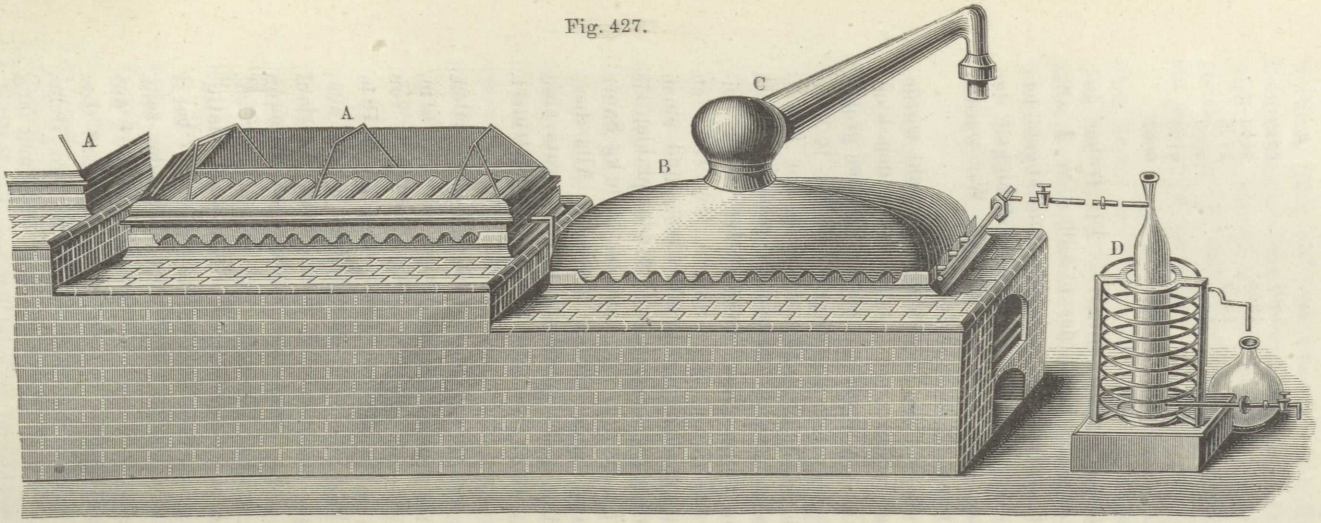


Fig 428.

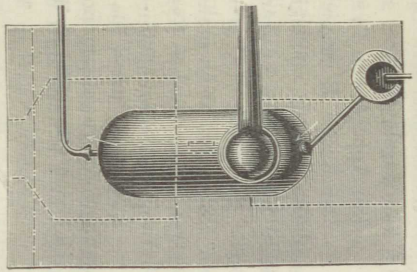
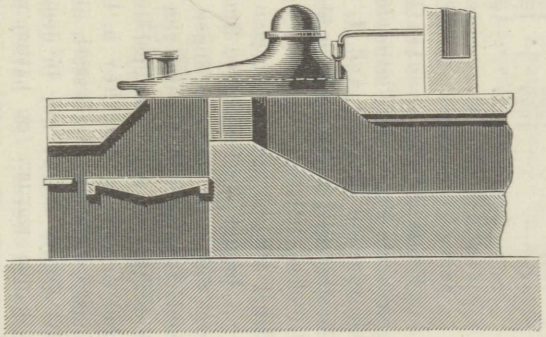


Fig 429.



dazwischen zirkulierendem Wasser; ein 52 mm weites Bleirohr führt die nicht kondensierten Dämpfe senkrecht in die freie Luft. Die sich an der inneren Wand kondensierenden Flüssigkeiten gelangen in die Rinne und fließen aus dieser ab, wobei sie einen hydraulischen Verschluß bilden. Dazu gehören noch sechs Bleipfannen mit 23 qm Heizfläche. Die Feuerung wird durch außerhalb angebrachte Gasgeneratoren bewirkt. Täglich werden in dem Systeme 6000 kg Schwefelsäure von 1,843 aus Kammersäure von 1,55 Vol.-Gew. konzentriert, wozu 1300 bis 1350 kg Förderkohlen aus dem Saarbecken erfordert werden. Die Säure läuft aus den Bleipfannen 125 bis 135° C warm und mit 1,68 Vol.-Gew. (bei 15°); in der ersten Platinpfanne kommt sie auf 1,74 und 195°, in der zweiten auf 240 bis 250° und 1,81 Vol.-Gew.; unter dem Bleidache der ersten Pfanne zeigt das Thermometer 90°, in der zweiten 130°. Die an der Wand sich kondensierende Flüssigkeit ist bei der ersten Pfanne Wasser, bei der zweiten Schwefelsäure von 1,03 Vol.-Gew., das Destillat des mit Helm versehenen Kessels hat 1,45 Vol.-Gew. Der Apparat bewähre sich in jeder Weise; der geschlossene Kessel einschließlich Nebenapparaten wiegt 18 kg und jede Pfanne 9 bis 10 kg.

Diese Mitteilungen wurden von Stroof in der Chem. Ind. 1879, S. 309 weiter ergänzt; dort wurden auch die Anschaffungskosten und die Leistungen der verschiedenen damals üblichen Konzentrationssysteme miteinander verglichen.

Ein anderes von Johnson Matthey u. Co. ausgeführtes System ist das von Gustave Delplace, welches in Fig. 430 bis 432 (a. f. S.) gezeigt ist. Es sind hier zwei Blasen *AA* und *BB* miteinander verbunden. *AA* ist der erste Platinkessel, welcher Säure von 60° Bé und das Destillat von *BB* empfängt. *BB* der zweite Platinkessel, in welchem zusammen mit *AA* die Konzentration bis zu einer Stärke von 79 bis 80 Proz. SO_3 fortgesetzt werden kann. *CC* sind Helme und Arme, mit Abfluß bei *D*, für das starke Destillat, während der schwächere, nicht kondensierte Dampf bei *E* fortgeht. *F* ist ein flaschenförmiger Kühler zur Aufnahme der konzentrierten Säure aus den Kesseln. *G* ist ein Ansatz des ersten Kessels zur Aufnahme der Bleipfannensäure und der Destillatsäure von *BB*. *H* ein Rohr zur Aufnahme des kondensierten Destillates, um es nach *AA* zurückzuführen.

Nach Delplace kann man in diesem Apparate die Säure auf 79 oder selbst 80 Proz. SO_3 bringen, was früher noch nie mit kontinuierlich arbeitenden Platinapparaten erreicht worden war, und was in den mit Blei bedeckten Platinschalen (System Faure und Keßler) ganz unmöglich ist. Diese stärkste Säure, welche bei der Fabrikation von Dynamit usw. unentbehrlich ist, wird so gemacht, daß man die Destillatsäure bis zu 62 oder 63° Bé gehen läßt und letztere immer wieder in den Kessel zurückbringt, wo sie als reine Säure dient. Um die gewöhnlich sogenannte 66grädige Säure zu machen, welche nur 73 bis 76 Proz. SO_3 enthält, läßt man die Destillatsäure nur auf 5 bis 15° Bé gehen, je nach der Schnelligkeit der Arbeit, bei einer Stärke der Eintrittssäure von 60° Bé.

Nach weiteren schriftlichen Erläuterungen von Herrn Delplace bewirkt die lange Form der Kessel, nach fünfjährigen Erfahrungen, daß die Säure nicht, wie bei den runden Kesseln oder Schalen, Eisensalze absetzt, welche die Röhren verstopfen usw. (woher kommt dieser Unterschied?); das Destillat ist schwächer, die Leistungsfähigkeit im Verhältnis zur Abdampffläche größer,

Fig. 430.

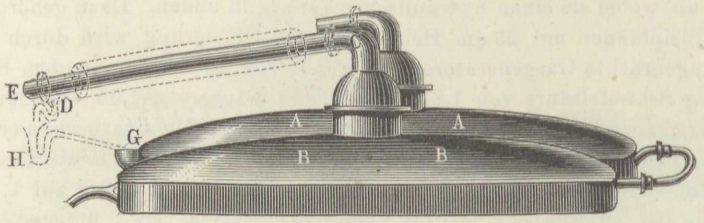


Fig. 431.

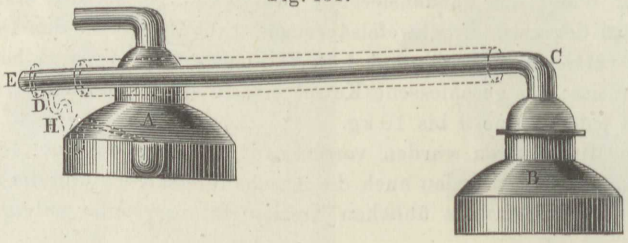
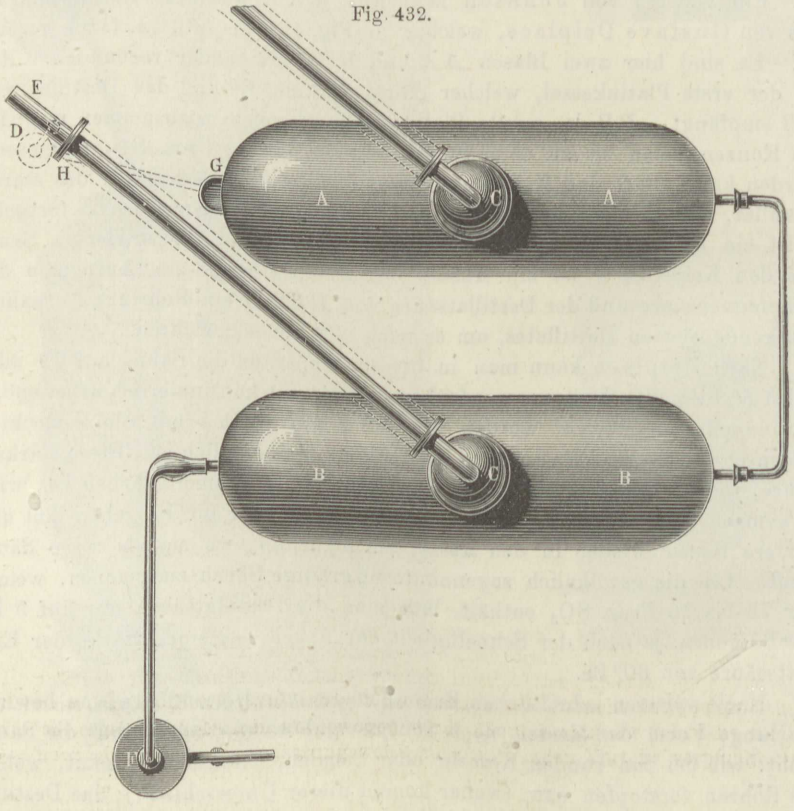


Fig. 432.



der Kohlenverbrauch geringer als bei der runden Form. — Ausgezeichnet bewährt habe sich die völlige Ersetzung der Bleikondensation durch ein Platinrohr von 6 cm Durchmesser, das auf 1,5 m Länge mit Wasser gekühlt ist; es wiegt mit dem Helme nicht mehr als der frühere weite Helm und das Abzugsrohr für Bleikühlung, vermeidet die Störungen und Reparaturen der letzteren und gestattet, bleifreie Schwefelsäure von beliebiger Stärke aufzufangen. Man kann daher auch die Konzentration so weit, als man will, treiben, während bei Bleikondensatoren und noch mehr bei Platinschalen mit Bleihut die große Abnutzung des Bleies dies nicht gestattet.

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

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

Stärke der konzentrierten Säure	Stärke des Destillates
75 Proz. SO_3	10 bis 12° Bé
76 „ „	15 „ 20° „
77 „ „	30 „ 35° „
77½ bis 78 „ „	45 „ 50° „

Bei Anwendung eines Systems von zwei Kesseln:

Konzentrierte Säure	Erstes Destillat	Zweites Destillat	Beide gemischt
75 Proz. SO_3	0 bis 2° Bé	10° Bé	6° Bé
76 „ „	2 „ 5° „	15 bis 20° „	10 bis 12° „
78 „ „	15 „ 18° „	40 „ 45° „	30 „ 35° „
79 bis 80 „ „	25 „ 40° „	60 „ 63° „	

Das zweite Destillat fließt in den ersten Kessel zurück.

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

75 Proz. SO_3	12 000 kg
76 „ „	10 000 „
77 bis 78 „ „	8 000 „
79 „ 80 „ „	5 000 „

Die letzte, stärkste Säure kam früher fast gar nicht in den Handel; wie man sieht, kostet ihre Konzentration allerdings viel mehr als die schwächerer Säuren, aber für manche Zwecke (z. B. der Nitroglycerinfabrikation) wird sie sehr gesucht. Bei so starker Säure muß man durchaus die chemische Analyse zur Gehaltsbestimmung anwenden; das Volumgewicht nützt hier nichts, wie wir auf S. 324 gesehen haben.

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

Die Kosten eines Apparates nach Delplace lassen sich nach folgenden Angaben berechnen. Der Apparat selbst wird von Johnson Matthey u. Co. zu London nach dem Gewicht für den Preis von neuem Platin geliefert,

welcher bekanntlich ziemlich stark wechselt. Das Gewicht beträgt für einen Kessel ungefähr 22 kg, Kühler für Säure und Kondensator 8 kg, zusammen also 30 kg, womit man bequem 5 t Schwefelsäure von 93 bis 94 Proz. Monohydrat täglich erhalten kann. Zwei Kessel mit allem Zubehör aus Platin wiegen etwa 50 kg und machen bequem 10 t Säure von obiger Konzentration. Die meiste Handelssäure enthält nur 92 Proz.; von dieser würde ein Kessel gut 6 t, zwei Kessel 12 t in 24 Stunden liefern.

Fig. 433.

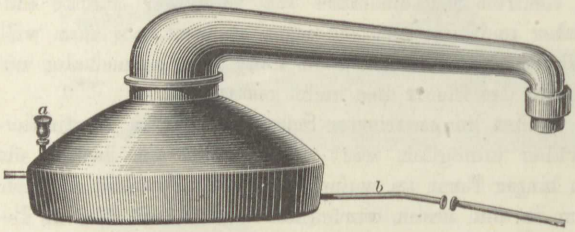


Fig. 434.

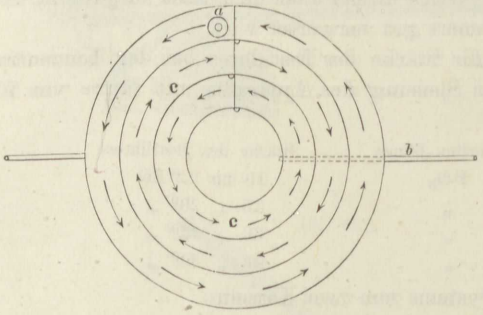
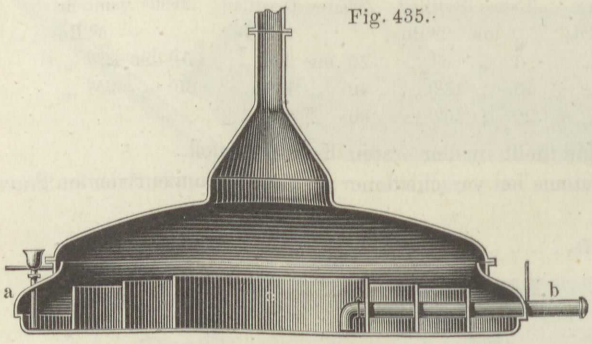


Fig. 435.



In einem Patent von 1882 (D. R.-P. Nr. 23 159) schlägt Delplace gewisse Verbesserungen vor. Er beschreibt hier eine lange, flache Platinblase mit gewelltem Deckel, auf dessen vier Erhöhungen ebenso viele Helme sitzen. Von dem dem Säureeinfluß am nächsten sitzenden Helm destilliert nur Wasser; die anderen geben Wasser mit mehr und mehr Säure, der letzte ziemlich starke Säure. Auf diesem Wege kann man mit einem Kessel 98proz. Säure erhalten. Den Boden macht man am besten in gewellter Form (vgl. Fig. 427). Es ist mir nicht bekannt, ob dieses System je praktisch ausgeführt worden ist.

Diejenige Form von Platinblasen, welche von der Pariser Fabrik (jetzige Firma: F. Desmoutis, Lemaire und Cie.) früher, ehe die flache Form eingeführt war, gebaut wurde, findet sich in der 1. Aufl. dieses Werkes **1**, 498 und 499 beschrieben. Im Jahre 1876 ist diese Form durch die in Fig. 433 gezeigte flache Blase ersetzt worden, und diese wird häufig in der Art gemacht, daß der Boden konzentrische Scheidewände enthält, welche die Säure in der Pfeilrichtung auf einem langen Wege hindurch und schließlich durch das Rohr *b* auszufließen zwingen, wie es Fig. 434 und 435 zeigen. Allerdings wendet man gegen diese Scheidewände ein, daß sie wegen der fehlenden Luftkühlung stark angegriffen werden und daher leicht lecken, und sind deshalb manche

Fabriken von diesem sehr rationellen Systeme wieder abgegangen und zu einfachen Böden zurückgekehrt (vgl. jedoch unten S. 1123 die großen Vorteile der Scheidewände). Die letzte Figur zeigt eine Änderung, wobei ein abnehmbarer, hydraulisch abgeschlossener Deckel vorhanden ist. Fig. 436 und 437 zeigen die äußerst einfache Einmauerung dieser Pfannen, welche auf einem Gußeisenringe aufruhen.

Fig. 436.

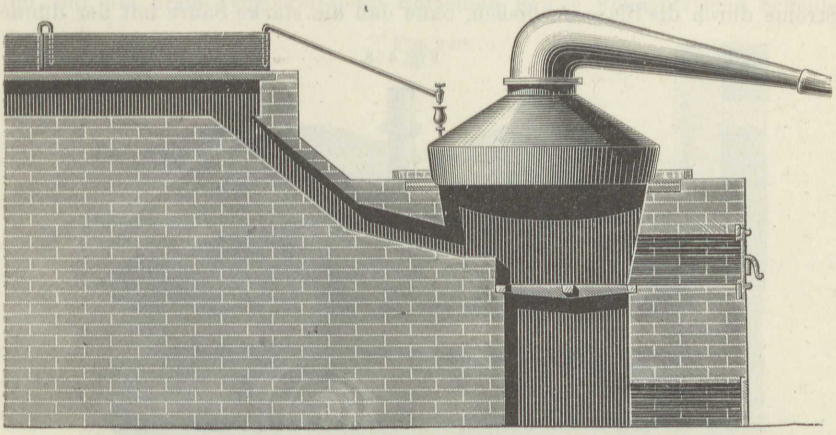


Fig. 438 und 439 zeigen eine längliche Blase, wie sie von manchen französischen Fabrikanten bevorzugt wird, ebenfalls mit Scheidewänden.

Fig. 440 und 441 zeigen die Konstruktion von zwei Blasen, nämlich einer kreisrunden und einer länglichen, wie sie für die Darstellung von höchst konzentrierter Säure bewährt sein soll.

Fig. 437.

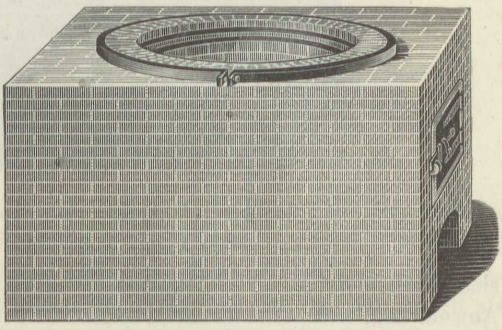


Fig. 442 und 443 zeigen die Kombination von zwei länglichen Blasen, wovon die eine, *A*, Scheidewände, wie in Fig. 438 und 439, aber in der Mitte eine Vertiefung hat, während *B* nur drei Querscheidewände hat, welche die Blase der Länge nach in drei Stücke teilen, durch welche die Säure allmählich durchlaufen muß. *C* ist der Platinakühler, dessen (in der Zeichnung nicht sichtbarer) Querschnitt sternförmig ist.

Folgende, mir von Herrn Lemaire übermittelte Angaben erklären die mit jeder einzelnen Form verbundenen Vorteile. Fig. 433 (a. v. S.) zeigt die im Jahre 1890 gebaute Form von Blasen, aus einem einzigen Stücke, für Werke mittlerer Größe, welche Säure von $65^1/_2{}^0$ Bé darstellen. Eine solche Blase von 0,90 m im Durchmesser wiegt 22 kg, der Kühler 3 kg, und gibt 5 t konzentrierte Säure in 24 Stunden. Die darauf folgenden Fig. 434 bis 439 zeigen den besonderen Typ des Pariser Hauses, nämlich die konzentrischen Scheide-

wände, welche man dort für das geeignetste System zur Darstellung großer Mengen Säure von 93 bis 94 Proz. H_2SO_4 hält. Eine solche Blase wiegt 40 bis 42 kg im ganzen, mit Einschluß des Kühlers, und liefert etwa 10 t konzentrierte Säure, mit einem Kohlenverbrauche von nicht über 14 Proz. Früher zogen die meisten Käufer die Kreisform vor; jetzt wählen manche die längliche Form, als eine für den Kohlenverbrauch günstigere. Allen gemeinsam sind die Scheidewände, welche die Säure zwingen, in einem langen Strome durch die Blase zu fließen, ohne daß die starke Säure mit der dünnen

Fig. 438.

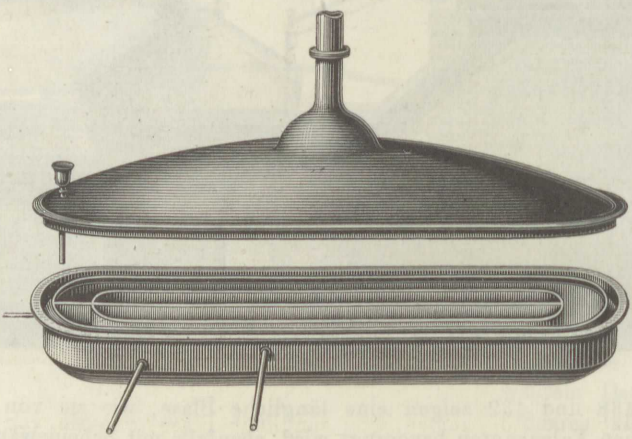
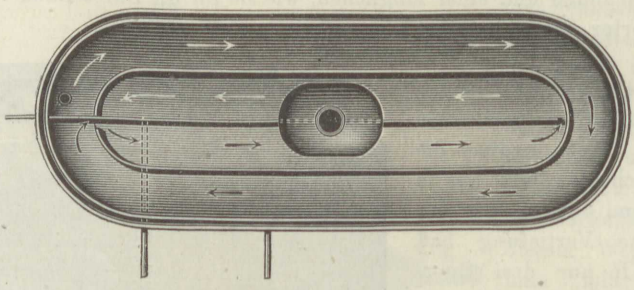


Fig. 439.



sich mischen kann. Dieses System ist seit 15 Jahren mit großem Erfolge in Anwendung. Wo zwei Blasen in Verbindung miteinander gehen sollen, muß man zwischen dem Falle unterscheiden, wo nur Säure von $65^1/_2{}^0$ Bé, und dem, wo Säure von 97 bis 98 Proz. (= 1,84 Vol.-Gew.) verlangt wird. Im ersten Falle setzt man am besten beide Blasen auf ein Feuer; dabei liefern sie etwas weniger als bei getrennter Feuerung, aber dies wird aufgewogen durch Ersparnis an Brennstoff (etwa 20 Proz.), sowie an Arbeit und Reparaturen (etwa 25 Proz.). Zwar reichen dann die Feuergase nicht aus, um die Kammersäure in den bleiernen Vorpfannen über $59^1/_2{}^0$ Bé hinaus zu verstärken, aber dies ist ein Vorteil, da die Säure dabei weniger Blei aufnimmt und immer unbedingt gleich stark herauskommt. Es gibt weniger Destillatsäure; die zweite Blase gibt ein Destillat von 20 bis 25° Bé, während das-

jenige von der ersten Blase fast reines Wasser ist und fortgeworfen wird. Diese Kombination ist in Fig. 440 und 441 gezeigt; die beiden Blasen, mit einem Liebigschen Kühler, wiegen 50 bis 51 kg und liefern 10 t in 24 Stunden.

Zur Konzentration bis auf 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 muß man zwei Blasen miteinander verbinden, welche jede durch ein besonderes Feuer geheizt werden (Fig. 442 und 443 a. f. S.). Gleichviel, ob die Blasen kreisrund oder länglich sind, hat die erste (vorbereitende) derselben immer konzentrische Scheide-

Fig. 440.

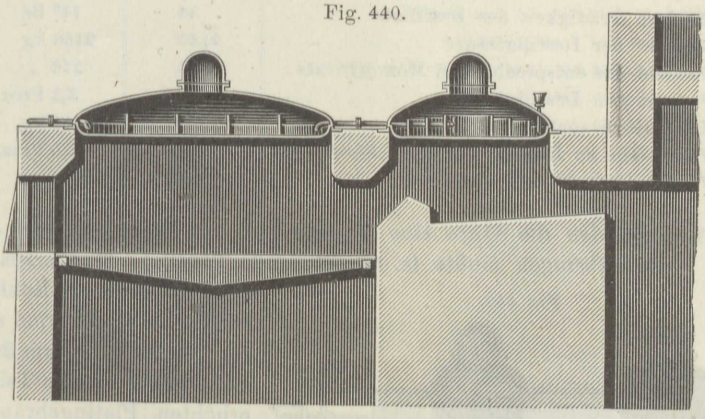
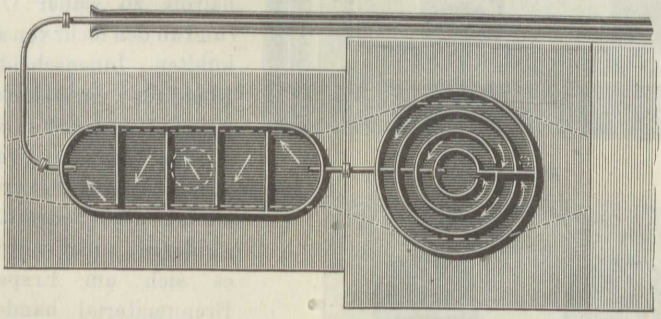


Fig. 441.



wände, während die zweite (beendigende) einfache Querwände hat, welche nicht weiter als 1 cm vom Boden herabgehen und den letzteren ganz frei lassen. Dies geschieht, weil hierbei große Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat entstehen, welche man fortwährend entfernen muß, ehe sie sich am Boden als Krusten absetzen. Bei konzentrischen Scheidewänden läßt sich dies nicht ausführen; wohl aber sind solche in der ersten Blase, wo keine Absätze entstehen, durchaus am Platze. Beide Blasen zusammen mit allem Zubehör, aber ohne Kühler, wiegen 60 kg; der als sternförmige Platinflasche geformte Kühler 4 bis 4,5 kg; das Ganze liefert und kühlt 10 t Säure von 97 Proz.

Die erste Blase in Fig. 442 zeigt die „abgestufte“ Form (modèle à gradin). Die Vertiefung des Mittelteiles um 2 cm erhöht den Heizeffekt und wirkt als wesentliche Versteifung des Bodens.

Die großen Vorteile, die durch die Scheidewände erzielt werden, welche die Säure zu einem längeren Aufenthalte in der Blase zwingen werden, sind

mit unwiderleglicher Deutlichkeit durch folgende von Scheurer-Kestner[1]) mitgeteilte Erlebnisse eines Desmoutisapparates nachgewiesen, der zuerst ohne, dann mit Scheidewänden arbeitete, und bei dem infolge der Anbringung

	Ohne Scheidewände	Mit Scheidewänden
Erzeugung in 24 Stunden	5136	6632 kg
Konzentration der Säure	92,5	92,5 Proz.
Mittlere Grädigkeit des Destillats	36	11° Bé
Gewicht der Destillatsäure	2160	2160 kg
Gewicht des entsprechenden Monohydrats .	816	216 „
Prozent von Destillatsäure	15,8	3,2 Proz.
Kohlenverbrauch	1100	1100 kg
Verbrauch an Kohlen für konz. Säure . .	21,4	16,5 Proz.
Verdampftes Wasser	1344	1944 kg

von Scheidewänden die Säure eine längere Zeit (im Verhältnis von 48 : 62) in der Blase zubringen mußte (s. obenstehende Tabelle) Man erspart also etwa 30 Proz. an Kohlen und erhöht die Produktion an konzentrierter Säure um 20 Proz., muß dies aber zum Teil durch erhöhten Platingebrauch bezahlen, da das Platin im Verhältnis zu seiner Oberfläche (und an den nicht von außen gekühlten Innenscheidewänden jedenfalls viel stärker, vgl. S. 1120) angegriffen wird.

Fig. 442.

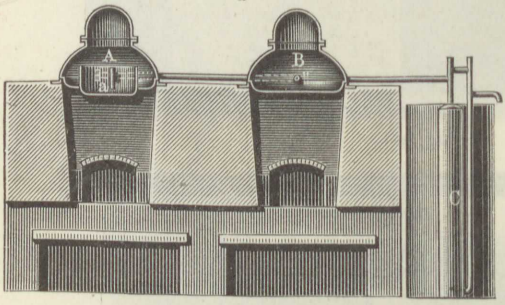
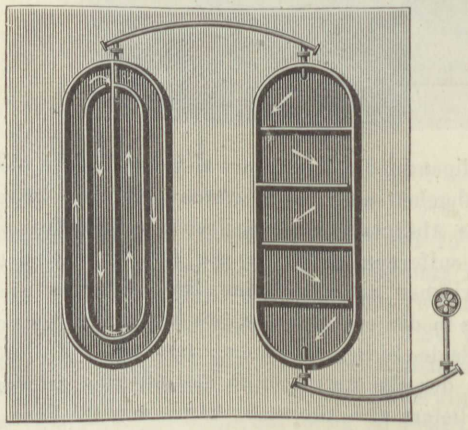


Fig. 443.



Die Feuerungseinrichtung für die Platinblasen ist mit aller Sorgfalt zu konstruieren, nicht nur insofern es sich um Ersparnis an Brennmaterial handelt, sondern noch mehr in dem Falle, wo es sich um die Fabrikation einer Säure von ganz regelmäßiger und hoher Stärke handelt. Gewöhnliche Rostfeuerungen genügen, wenn die Säure nicht über 95 Proz. H_2SO_4 zu kommen braucht, und man kann dann die Abhitze noch zur Konzentration der Kammersäure in Bleipfannen auf den für die Speisung der Platinblase nötigen Stärkegrad benutzen, was man freilich auch sonst kostenlos durch die Hitze der Röstgase tun kann. Wo aber Säure von 96 Proz. regelmäßig

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, S. 321.

Fig. 444.

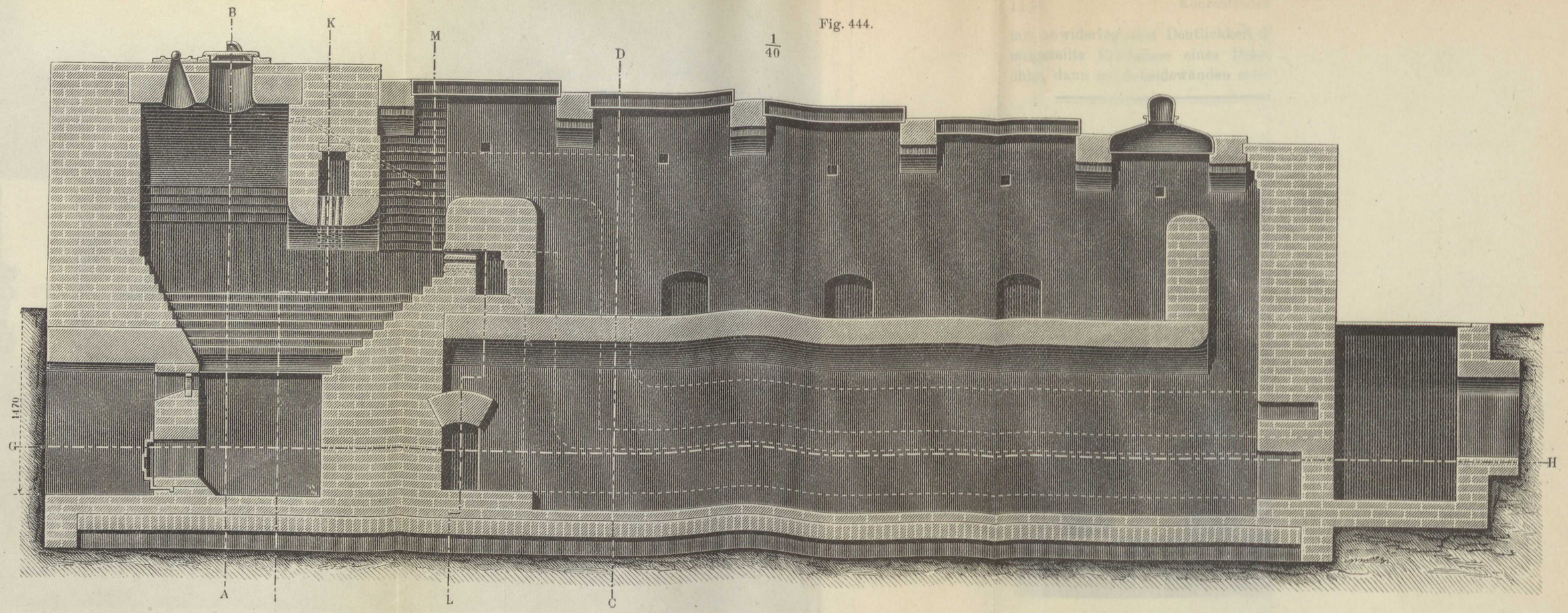
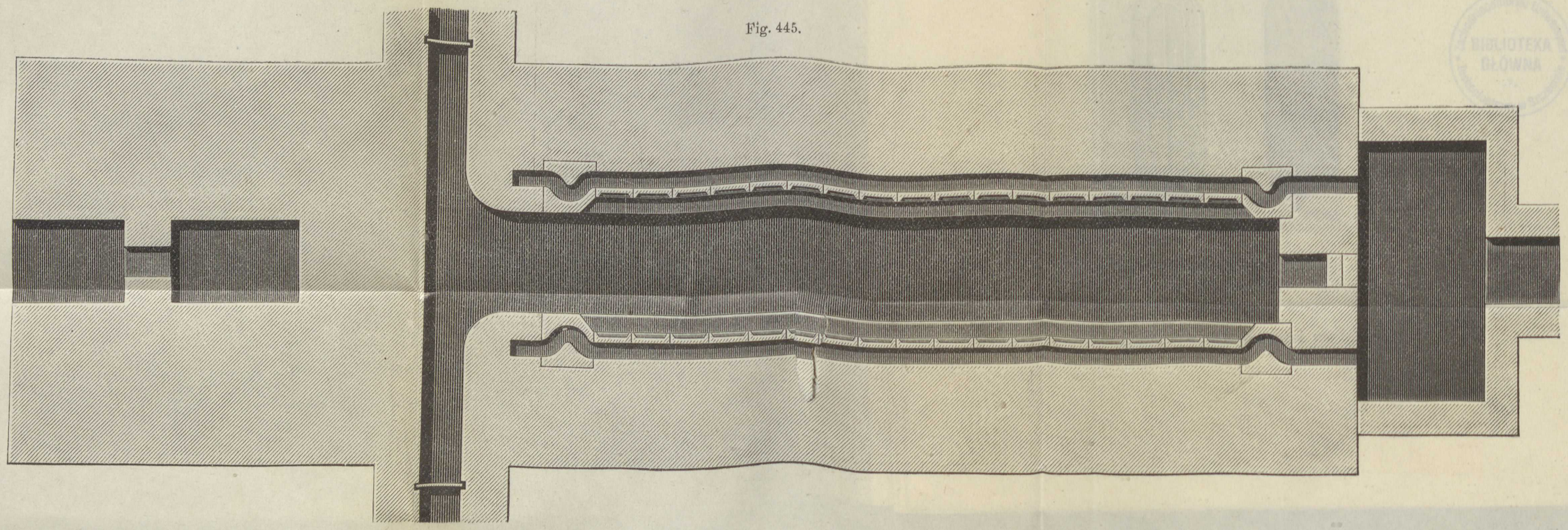


Fig. 445.

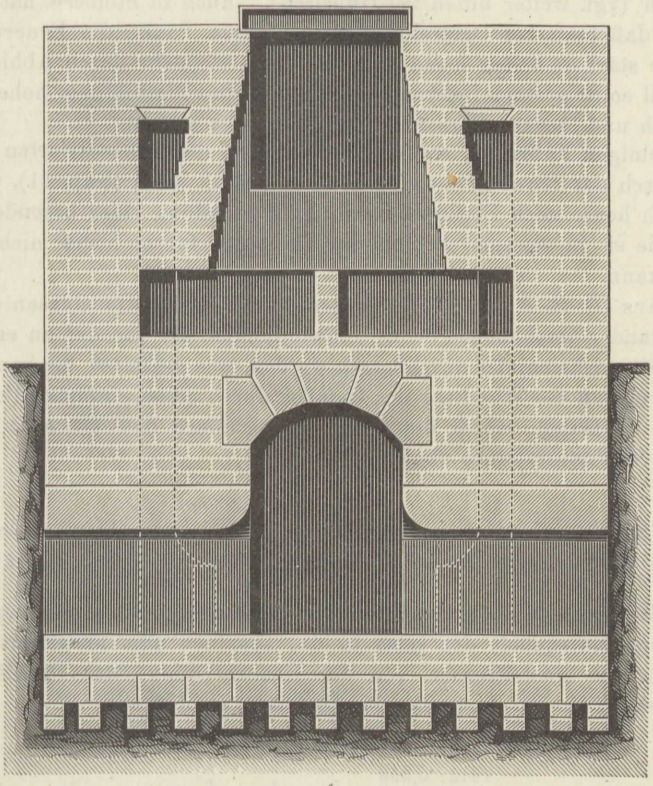


Fig

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

erfordert wird, ist es schon weit besser, eine Einrichtung anzuwenden, welche vollkommene Regulierung der Hitze ermöglicht; und dies ist ganz unvermeidlich, wenn man Säure von 97 bis 98 Proz. in regelmäßiger fortdauernder Arbeit erhalten will. Man kann den Grund hiervon leicht einsehen; bei der dünnen Säureschicht, wie sie jetzt allgemein angewendet wird, muß jedes Herabgehen der Feuerhitze sofort die Konzentration beeinflussen. Unter der Annahme, daß die Speisungssäure immer von gleichförmiger Stärke ist, was ja für kontinuierliche Arbeit ohnehin Bedingung ist, muß notwendiger-

Fig. 446.



weise die Stärke der abfließenden Säure sich nach dem angewendeten Hitzegrade richten, und muß daher die Hitze so gleichförmig wie möglich sein. Gewöhnliche Rostfeuerungen erfüllen diese Bedingung nicht; dagegen könnte dies bei wirklich brauchbaren mechanischen Feuerungen der Fall sein. Ein anderes Mittel zur Erreichung desselben Zieles wird durch gute Gasgeneratoren gegeben. In der Tat sind in einer ganzen Reihe von Fabriken die Platinblasen mit den Generatoren von Direktor G. Liegel in Stralsund versehen worden, welche sich für den vorliegenden Zweck vorzüglich zu eignen scheinen. Das Resultat vieljähriger Erfahrungen ist dies, daß man auf keinem anderen Wege mit solcher Sicherheit höchst konzentrierte Säure in ganz regelmäßiger Arbeit erhält. Fig. 444 bis 446 zeigen die Anwendung des Liegel-Generators auf Schwefelsäureplatinblasen; aber selbstverständlich muß für jeden Spezialfall die Konstruktion entsprechend geändert werden.

Man wird dabei bemerken, daß die Flamme zuerst die schwächste Pfanne bestreicht, was selbst bei Kombination mehrerer Platinkessel rätlich ist, weil die Temperatur hier noch nicht so hoch und die Säure noch nicht so konzentriert ist, daß das Metall selbst unter der Einwirkung der Stichflamme viel leiden könnte, während bei direkter Einwirkung der Stichflamme auf die mit konzentriertester und heißester Säure gefüllte starke Pfanne oder Kessel der Angriff auf das Platin sehr stark ist; auch tritt bei zu hohen Hitzegraden eine Dissoziation von H_2SO_4 in H_2O und SO_3 ein, und kann man also durch Übertreibung der Hitze die Konzentration geradezu schädigen (vgl. weiter unten bei Gußeisen). Auch in Stolberg hat man gefunden, daß man bei Darstellung von 97 proz. Säure die Feuerung nicht unter die stärkste Schale legen darf und diese vielmehr durch Abhitze heizen muß, weil sonst geringe Leistung, übermäßige Destillatbildung, hoher Kohlenverbrauch und starker Verschleiß des Apparates eintrat.

In einigen Fabriken, wo die Hauptmenge der konzentrierten Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren hergestellt wird (Kap. 11), verwendet man auch heute noch Platinapparate zur Herstellung einer besonders klaren Säure, wie sie in diesem Grade bei den Kontaktverfahren bisher nicht erhalten werden kann.

Evers (D. R.-P. Nr. 176369) versieht die Destillationsblasen am Boden mit ineinander geschobenen Schneckenwindungen, die von der zu erhitzenden Flüssigkeit nacheinander durchflossen werden, was gestattet, die konzentrierte Säure direkt an der Wandung des Gefäßes durch einen einfachen Rohrstutzen abfließen zu lassen, wobei die konzentrierte Säure ihre Wärme an die zerfließende verdünnte Säure abgibt.

Säuregehalt der Austrittsgase aus den Apparaten für Konzentration oder Destillation der Schwefelsäure.

Nach den amtlichen Berichten der englischen Sodafabriksinspektoren[1]) betrug der Säuregehalt der Gase in den Kaminen oder anderweitigen Auslässen für die Austrittsgase von der Konzentration oder Destillation der Schwefelsäure im Durchschnitt aller Distrikte, im Jahre:

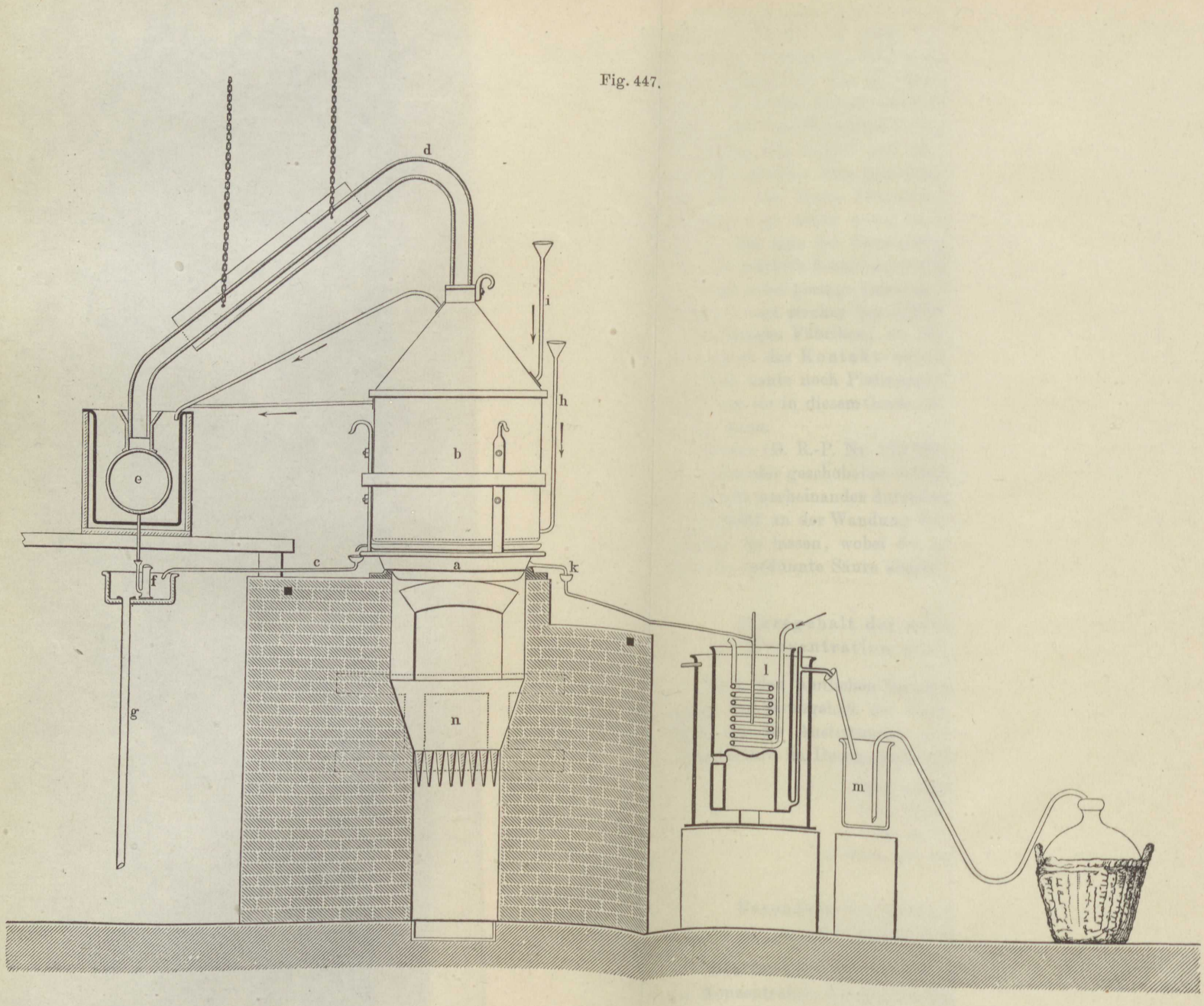
1911: 0,708 Grains pro Kubikfuß
1912: 0,696 „ „ „
1913: 0,777 „ „ „
(1 Grain pro Kubikfuß = 2,3 g pro cbm.)

Besondere Verfahren zur Kondensation der Dämpfe aus Schwefelsäure-Konzentrationsanlagen.

Dieffenbach (D. R.-P. Nr. 189863; Franz. Pat. 371685) trennt die bei der Konzentration der Schwefelsäure entweichenden Dämpfe durch Dephlegmation (teilweise Abkühlung) in Wasserdampf, den man fortgehen läßt, und Säure, die sich zu einer Flüssigkeit kondensiert. Er will auf diesem Wege Schwefelsäure bis zu 98 Proz. H_2SO_4 konzentrieren können, ohne Verlust an Säure in den fortgehenden Dämpfen zu erleiden.

[1]) 50. Annual Report, S. 7.

Fig. 447.



Littmann (D. R.-P. Nr. 187253) bringt über der Retorte einen Kondensator in Form einer durch Wasser gekühlten, dickbauchigen Flasche an. Die Ausgangsöffnung der in diese Flasche mündenden Dampfröhre ist geschlossen; die Dämpfe treten durch viele kleine Löcher in der Rohrwandung aus, so daß sie ebenso viele dünne Strahlen bilden, die gegen die Seiten der gekühlten Flasche anprallen. Die meiste Säure wird auf diesem Wege zu einer Flüssigkeit kondensiert, die in die Retorte zurückläuft; die noch verbleibenden Dämpfe streichen durch ein in dem Kühlwasser liegendes Rohr. Auf diesem Wege soll man viel mehr als durch horizontale Platinkühlröhren erreichen und soll zugleich alles Stoßen in der Retorte vermeiden.

A. Will (Gebrauchsmuster Nr. 416830) beschreibt einen Apparat zur selbsttätigen Kontrolle des Kühlwassers von Schwefelsäureanlagen auf einen etwaigen Gehalt an Säure. In das Kühlwasser sind zwei Zinkplatten eingehängt, die über dem Deckel in Klemmen endigen und bei einer Säurewirkung auf das Zink einen Alarmapparat in Tätigkeit setzen.

Konzentration in Platinschalen mit Bleihut (Faure und Keßlers System).

Die ersten nach dem Prinzipe gebauten Blasen, eine Platinschale für den Boden, als den allein mit heißer konzentrierter Säure in Berührung kommenden Teil, mit einem mit Wasser gekühlten Bleihute zu kombinieren, wurden von Harrison Blair u. Co. in Bolton und A. Smith in Dublin schon vor 1860 angewendet, aber wieder aufgegeben. Im Jahre 1863 beschrieb Keßler seine erste Blase, die zu Griesheim aufgestellt wurde[1]). Auch diese Konstruktion hatte keinen Erfolg und wurde zehn Jahre später von der Firma Faure u. Keßler zu Clermont-Ferrand durch eine neue Konstruktion ersetzt, welche ebenfalls nach Maßgabe weiterer Erfahrungen viele Veränderungen erlitten hat. Die früheren, jetzt nicht mehr gebauten Formen des Apparates sind in der 1. Aufl. dieses Werkes, S. 503 bis 513 mit vielen Abbildungen beschrieben worden. Wir werden hier nur die neuere Form des Apparates mit Hilfe der mir von den Herren F. Desmoutis, Lemaire u. Co. in Paris freundlichst gegebenen Zeichnungen beschreiben.

Fig. 447 gibt eine allgemeine Skizze des Apparates im Maßstabe von $^1/_{25}$. *a* ist die Platinschale mit der später genau zu beschreibenden Bleiglocke *b*. Die sich an den Seitenwänden und der Decke der Glocke verdichtende schwache Säure läuft durch das Rohr *c* ab. Die nicht verdichteten Dämpfe gehen durch das Rohr *d* ab, welches sich herabbiegt und in den Kondensator *e* eintaucht. Die hier gebildete Säure passiert das Aräometer *f* und läuft durch *g* ab, zugleich mit der aus *c* kommenden. Das Kühlwasser für die Glocke tritt bei *h* ein, dasjenige für den Deckel bei *i*. Die starke Säure läuft bei *k* in den Kühler *l*, welcher unten beschrieben werden wird, und von hier durch *m* in Transportballons usw.

Die Flamme aus der Feuerung *n* streicht entweder unter eine zweite oder selbst eine dritte Platinschale, die so viel höher als die dritte Schale gestellt sind, daß die Säure von einer in die andere laufen kann, oder aber

[1]) Dingl. polyt. Journ. **176**, 34 und 164; **221**, 85.

sie geht direkt unter eine Reihe von Bleipfannen, in denen Kammersäure von 50 auf 60° konzentriert wird, um mit dieser Stärke zur Speisung der Platinschalen verwendet zu werden.

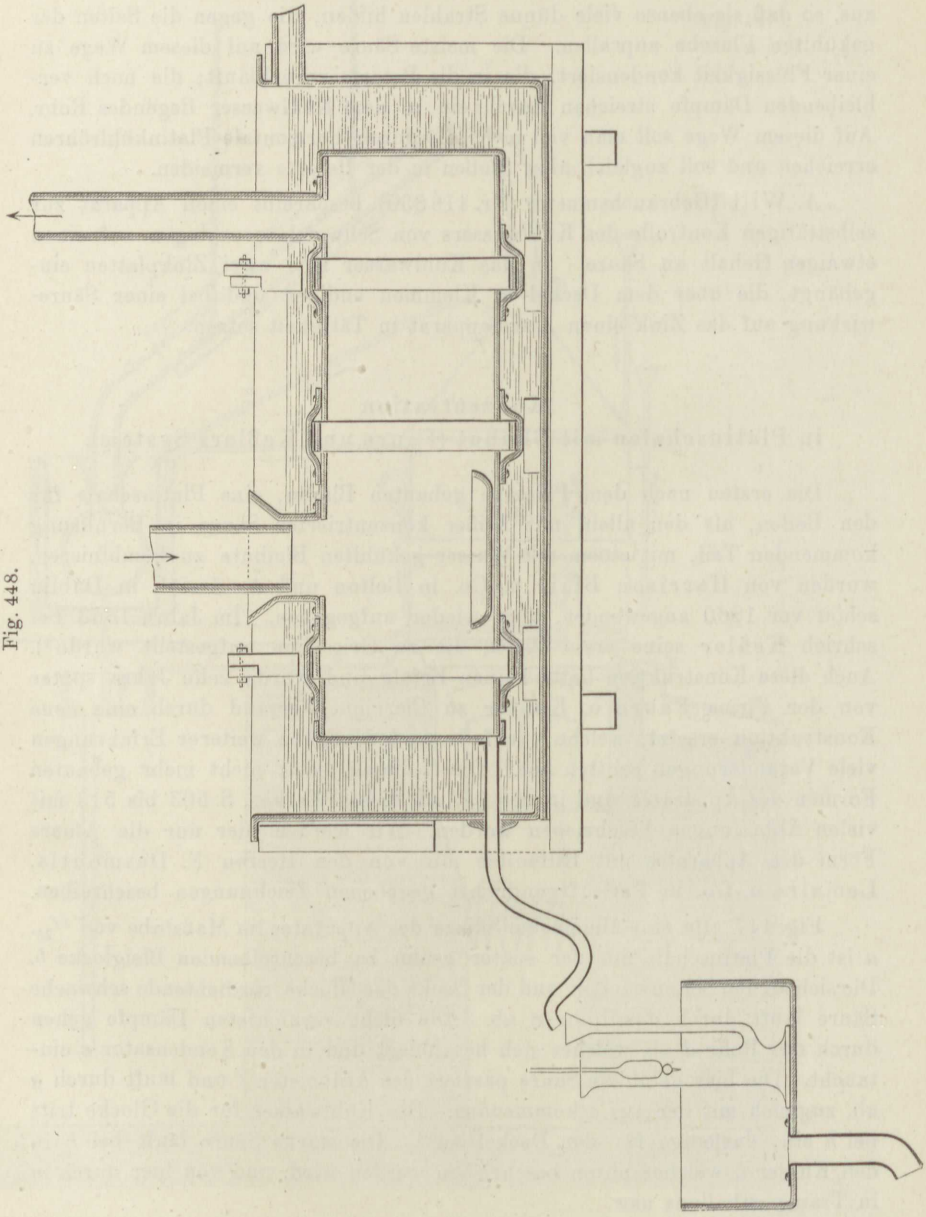


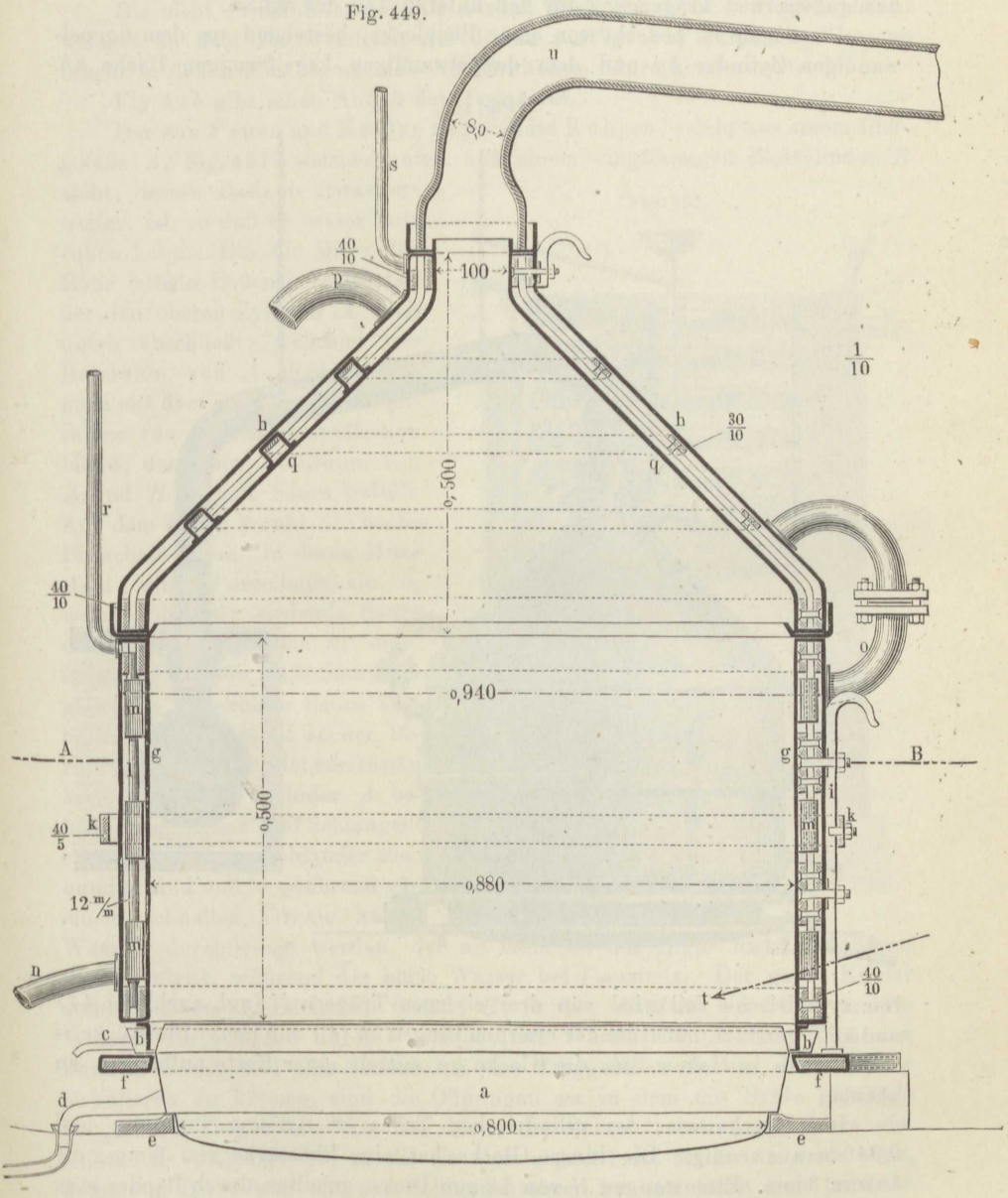
Fig. 448.

Fig. 448 gibt Einzelheiten des Kondensationsapparates für die schwache Säure, welche auch ohne Erläuterung verständlich sind.

Fig. 449 gibt eine Detailzeichnung der Schale und Glocke im Maßstabe von $^1/_{10}$. *a* ist die Platinschale, deren Größe der beabsichtigten Leistung

entsprechen muß. Um die Arbeit längere Zeit auszuhalten, darf die Schale nicht zu dünn sein; man muß auf in je 24 Stunden zu produzierende 1000 kg 94proz. Säure 2,9 bis 3 kg Platin rechnen. So wiegt z. B. eine

Fig. 449.

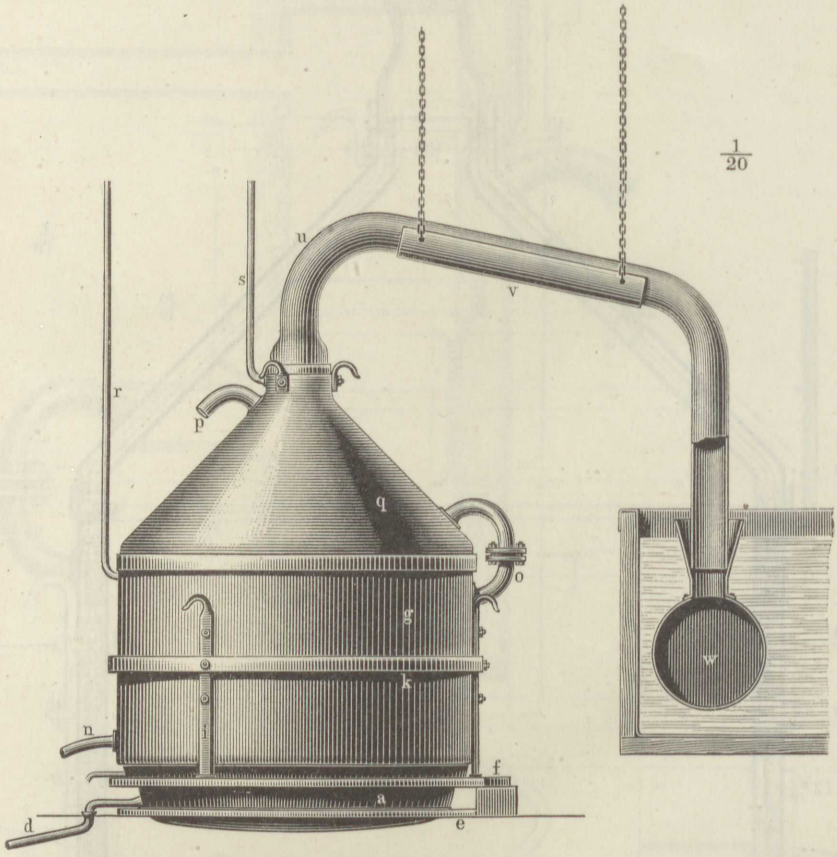


Schale, welche in 24 Stunden 5 t starke Säure zu liefern imstande ist, 14,5 bis 15 kg und hat einen Durchmesser von 0,88 m; für ein Ausbringen von 7 t Säure wiegt sie 20 bis 20,5 kg und ist 1,06 m im Durchmesser; für 1500 kg Säure 6,5 kg Platingewicht und 0,60 m Durchmesser.

Wir bemerken, daß der Rand der Schale so geformt ist, daß er einen Wasserverschluß *bb* bildet, mit Auslaßrohr *c* für die an den Wänden der Bleiglocke *gg* sich verdichtende dünne Säure; dieser Rand wird durch den Eisenring *f* gehalten. Ferner das Auslaßrohr *d* für die starke Säure und den gußeisernen Tragering *e* für den unteren Teil der Schale.

Die Schale ist bedeckt von einer Bleiglocke, bestehend aus dem doppelwandigen Zylinder *gg* und dem doppelwandigen kegelförmigen Dache *hh*.

Fig. 450.



Der zylindrische Teil wird von drei eisernen Trägern *ii* (vgl. auch Fig. 447 und 450) gestützt, mit Hilfe des eisernen Ringes *kk* (40 × 5 mm). Die Stücke *ii* enden oben in Haken, um die Glocke *gg* mittels einer Kette aufhängen zu können.

Der Durchmesser des zylindrischen Teiles ist 0,870 m inwendig und 0,940 m auswendig. Die innere Glocke hat eine Bleistärke von 5 mm, die äußere 3 mm. Eisenstangen *ll* von 12 mm Dicke, gehalten durch Bänder *mm*, bilden ein Skelett zur Absteifung des inneren Zylinders; sie sind 75 bis 100 mm voneinander entfernt. Das Rohr *n* dient zur Einführung von kaltem Wasser im Boden des ringförmigen Zwischenraumes zwischen den beiden Bleizylindern; Rohr *o* für das schon etwas warme Wasser in den ringförmigen Raum des kegelförmigen Daches *qq*, und Rohr *p* ist der Auslaß für das heiße Wasser

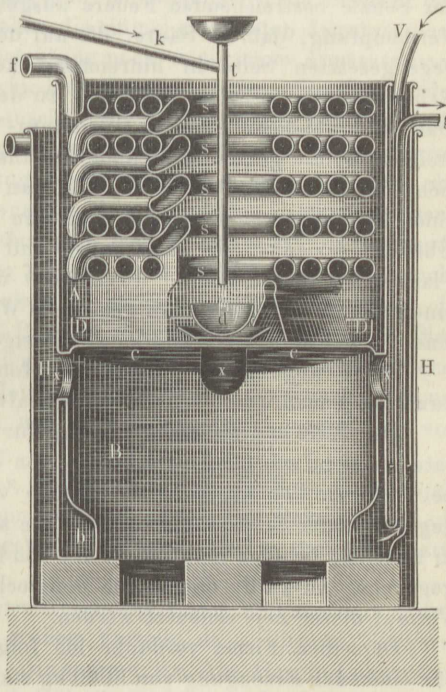
aus dem letzteren. Rohr r dient zum Entweichen der Luft aus dem Kühlwasser während seines Verweilens in gg, und Rohr s für denselben Zweck in dem Dache qq. Der Pfeil t zeigt die Stelle, wo die 60grädige Säure einläuft; Fig. 449 (a. S. 1129) gibt das Detail davon.

Die nicht verdichteten Dämpfe werden durch das Rohr a weggenommen, welches an dem Dache mittels der Rinne v (Fig. 451) aufgehängt ist; es taucht in den Kühler w, wo sich die schwächste Säure kondensiert.

Fig. 447 gibt einen Aufriß des Apparates.

Der von Faure und Keßler angewandte Kühler besteht aus einem Bleigefäße A, Fig. 451, welches unten auf einem ringförmigen Bleizylinder B steht, dessen Basis b etwas erweitert ist, so daß er besser aufruhen kann. Um die Mitte der Höhe ist ein Boden c eingelötet, der den oberen Zylinder A nach unten abschließt, während der Hohlraum von A doch immer noch mit dem ringförmigen Hohlraume von B in Kommunikation bleibt; der ganze Hohlraum von A und B ist mit Säure gefüllt. Auf dem Boden c ruht die flache Bleischale D, und in deren Mitte steht eine Porzellanschale d, welche die fast siedende Säure durch das Platinrohr kt empfängt, so daß die heiße Säure sogleich in abgekühlte Säure ausläuft, und auch nicht an der Berührungsstelle das Blei zerfressen kann. In dem Zylinder A befinden sich ferner fünf Schlangenrohre ss, die untereinander verbunden sind und fortwährend von einem schnellen Strome kalten Wassers durchflossen werden, der an einer in der Figur nicht sichtbaren Stelle eintritt, während das heiße Wasser bei f austritt. Der ganze Kühler steht in einem zylindrischen Gefäße H, in das ebenfalls ein Strom kalten Wassers fortwährend durch V eintritt; das Wasser erfüllt somit auch den unteren Raum und den Innenraum des Ringgefäßes B; um darin besser zirkulieren zu können, sind die Öffnungen xx in dem mit Säure gefüllten Ringmantel ausgespart. Da die durch die Röhre t eintretende Säure viel heißer als diejenige ist, in die sie sich ergießt, so steigt sie nach oben, kommt in Berührung mit den Schlangenröhren ss und kühlt sich teilweise ab. Nach einiger Abkühlung fließt sie wieder an den Wänden herab, gelangt in den Ringmantel von B und wird daselbst, wo sie sich in sehr dünner Schicht befindet, von dem kalten Wasser noch mehr abgekühlt. Schließlich steigt sie wieder in dem Rohre g auf, um sich daselbst in die Ballons zu ergießen. Da der Durchmesser des Gefäßes ziemlich groß (1 m)

Fig. 451.



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

Dieser Kühlapparat ist sehr sinnreich, aber etwas kompliziert und nur von einem ausgezeichneten Bleilöter herzustellen. Wenn er nicht unausgesetzt mit kaltem Wasser versehen wird, muß er bald zugrunde gehen.

Das Hauptprinzip des Faure und Keßlerschen Apparates ist folgendes. Die heiß aus den Bleipfannen kommende Säure wird kontinuierlich in die Platinschale oder die erste Schale einer Batterie von zwei oder drei derselben einlaufen gelassen. Sie befindet sich dort in sehr dünner Schicht, etwa 5 bis 7 cm tief, und ist der direkten Wirkung des den ganzen Boden der Schale bestreichenden Feuers ausgesetzt. Dies bewirkt eine so rasche Verdampfung, daß die Säure, die auf der einen Seite einfließt, auf der entgegengesetzten Seite in hinreichend konzentrierter Form ausfließt. Die Arbeitsleistung steht im Verhältnis zu der Zahl und Größe der Platinschalen. Das darin gebildete Gemisch von Säure- und Wasserdampf stößt beim Aufsteigen auf die gekühlten Wände der Bleiglocke und deren Dach, verdichtet sich dort zu verdünnter Säure, läuft an den Seiten herab und bildet unten einen hydraulischen Verschluß zwischen der Schale und der Bleiglocke; ein Überlauf (*c*) führt sie nach außen und verhindert, daß sie wieder in die Platinschale zurückfließt. So bewirkt die Wasserkühlung zu gleicher Zeit einen Schutz der Bleiglocke gegen die Wirkung der heißen Säuredämpfe und eine Verdichtung der letzteren zu flüssiger (dünner) Säure.

Die Bewegung des Gasstromes erfolgt meist durch einen Dampfinjektor, zuweilen jedoch durch einen Zentrifugalventilator [1]).

Der Aufwand an Brennmaterial für die Faure u. Keßlerschen Apparate ist nicht erheblich verschieden von dem der gewöhnlichen Platinblasen; bei ersteren kommt die große Menge von Kühlwasser hinzu, welche man gegenüber der Ersparnis an Zinsen, die aus den geringen Anlagekosten folgt, in Anschlag bringen muß. Nach mir von Herren Desmoutis, Lemaire u. Co. gegebener Auskunft dauert die Bleiglocke etwa zwei Jahre und muß nach Verlauf dieser Zeit erneuert werden.

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

Für die Glocke selbst	. . . . .	450 Frcs.
„ den Säurekühler	. . . . .	350 „
„ „ Dampfkühler	. . . . .	250 „
„ Verschiedenes	. . . . .	150 „
	Zusammen . .	1200 Frcs.

oder etwa 1 Frcs. für jedes angewendete Kilogramm Blei.

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

Nach Hasenclever [2]) hat sich folgende Konstruktion der Bleihelme bewährt (D. R.-P. der Chemischen Fabrik Rhenania Nr. 64572). Spiralförmig gewundene Röhren werden zu einem Zylinder zusammengelötet, dessen

[1]) Alk.-Insp.-Report f. 1912. — [2]) Chem. Ind. 1892, S. 70.

unterer Rand in den Wasserverschluß einer Platinschale hineinpaßt. Dies bewirkt einerseits eine sehr gute Kühlung und gibt andererseits guten Widerstand bei der Befestigung der Bleiteile auf dem eisernen Gestell.

Die bedeutende Ersparnis in den Anschaffungskosten verursachten eine schnelle Ausbreitung des Systems von Faure und Keßler, besonders in Deutschland, Österreich und Amerika, während man sich in Frankreich und England mehr zurückhielt. Seitdem die gewöhnlichen Platinblasen, sicherlich allerdings infolge der von dem neuen Systeme ausgehenden Konkurrenz, bedeutend verbessert und viel leichter und billiger konstruiert worden sind, und seitdem die Nachteile der häufigen Reparaturen, des großen Kühlwasserverbrauches und der häufig ungenügenden Stärke bei dem Faure und Keßlerschen Systeme mehr hervorgetreten sind, ist letzteres wieder mehr in den Hintergrund getreten. Natürlich stehen die einmal errichteten Apparate noch in Arbeit; aber vermutlich werden jetzt nur noch wenig neue Apparate nach diesem Systeme errichtet, und verschiedene Fabriken haben dasselbe wieder mit gewöhnlichen Platinkesseln vertauscht. Die in den Jahren 1890 bis 1891 eingetretene, aber damals nicht anhaltende und erst in den letzten Jahren wieder einsetzende enorme Steigerung des Platinpreises hätte jedenfalls die Ausbreitung des Faure und Keßlerschen Systems wieder begünstigt, wenn nicht die von L. Keßler selbst erfundene, weiter unten zu beschreibende Heißluftkonzentration seinem älteren Verfahren zu viel Konkurrenz gemacht hätte. Übrigens kommt man dabei selten auf Säure von mehr als 93 Proz. In Stolberg geht man höchstens auf 96 Proz., weil sonst der Angriff auf die Bleihaube zu stark wird; für 97 Proz. muß man einen Delplace-Kessel hinzufügen.

Besonders empfohlen wird zur Heizung von Schwefelsäure-Konzentrationsapparaten nach Keßler, Gaillard usw. der Patent-Druckgaserzeuger von Zahn, Berlin W. 15.

Vialleix u. Perrin (Amer. Pat. 1066587) stellen die Scheidewände zu dem Sättiger aus Lava oder Sandstein her und bauen den Rekuperator aus mehreren übereinanderliegenden ausgehöhlten Platten her, so daß jede Platte eine Schale bildet.

Zum Kühlen der aus den Konzentrationsapparaten abfließenden heißen Schwefelsäure wird neuerdings mit großem Vorteile das „Vitreosil“ (Quarzglas) der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke, Akt.-Ges. in Charlottenburg (vgl. S. 1103 ff.) verwendet. Nach Pohl[1]) werden verschiedene Arten von Kühlapparaten hergestellt, nämlich:

a) Kühler in Topfform. Sie bestehen aus einem äußeren Gefäße mit Ausguß und einem inneren Gefäße. Das erstere steht in einem Eisen- oder Bleibehälter, durch den das Kühlwasser fließt. Die heiße Säure tritt in das innere Rohr ein, geht bis auf den Boden und durch Schlitze in dem Rohre und steigt zwischen dem Rohre und den Wänden des Gefäßes auf, wobei es durch das äußere Zirkulationswasser gekühlt wird. Ein Topf kühlt etwa 1,5 t Säure von 65,7° Bé pro 24 Stunden von 260° auf 40°.

b) Rohrkühler. Diese bestehen aus einer Anzahl von S-Röhren, die auf einem offenen Rahmen gestützt werden. Die Säure geht darin von oben nach unten, wobei sie durch Wasser von außen gekühlt wird. Die Rohre können zum Reinigen ohne Schwierigkeit abgenommen werden.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 1852.

Andere Formen von Platinapparaten.

Ich zähle hier eine Anzahl von patentierten Konstruktionen auf, von denen keine, wenn überhaupt, eine andere Anwendung als in sehr beschränkten Kreisen gefunden hat.

In der 2. Aufl. d. W. **1**, 657 ff. ist ein von F. W. Kalbfleisch patentierter Apparat beschrieben (D. R.-P. Nr. 1005; verbessert in U. S. P. 267 221, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 42). Andere amerikanische Konstruktionen rühren her von M. Willet (Engl. Pat. 9362, 1884); Bartsch (Engl. Pat. 6127, 1885). Auch H. Glovers durch die Gase von Schwefelöfen erhitzte Platinschale (S. 444) mag hier erwähnt werden.

In dem Rapport du Jury International (Paris 1891, S. 62) sind folgende spezielle Platinkesselkonstruktionen erwähnt: 1. Der Apparat von Lasne ist ein länglicher, flacher, 2 m langer Kessel, in dem die Säure in einer Schicht von nur 6 oder 7 cm von einem Ende zum anderen fließt und dort konzentriert herauskommt. Der Helm reicht über die ganze Länge des Kessels, nimmt aber an Durchmesser nach einem Ende zu. Man sollte darin täglich 10 t Säure konzentrieren. 2. Ein amerikanischer, vom Hause Chapuis konstruierter Kessel, bestehend aus einem in vier parallele Arme gewundenen Zylinder, durch eine Scheidewand im Inneren in zwei Abteilungen geteilt, von unten geheizt, oben mit Sand bedeckt. Die Säure fließt ebenfalls fortwährend an einem Ende ein, am anderen aus. Die Zylinderform sollte die Anwendung sehr geringer Metalldicken gestatten.

Beide Apparate sind in der (inzwischen eingegangenen) Fabrik in Javel mit keineswegs günstigem Resultate probiert worden.

Siebert (D. R.-P. Nr. 67863 und 71586; vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 346) baute schief liegende Platinkessel mit stufenförmigem Boden, auf dem Säure kaskadenähnlich herablief. [Der Kohlenverbrauch und die Konzentration würden hierbei sehr günstig verlaufen, aber die Abnutzung ist zu stark, da bei dieser Form ein Trockenwerden einzelner Stellen des Bodens unvermeidlich ist; sie ist daher wieder aufgegeben worden.]

Hannetelle (Engl. Pat. 22704, 1891) beschreibt vier stufenförmig übereinander aufgestellte Zylinder, abwechselnd nach verschiedenen Seiten geneigt, welche die Säure von oben nach unten zu durchströmen hat.

Regulator für Säurespeisung. Howard in Boston hat einen automatischen Regulator konstruiert, der vermittelst eines Schwimmers das Volumgewicht der Stärke im Platinkessel dazu benutzt, um den Zufluß von frischer Säure zu regulieren und dadurch konzentriertere Säure von immer gleichbleibender Stärke zu erzielen. Der Apparat ist im November 1893 in Amerika patentiert worden, auch Engl. Pat. 1762 von 1897.

England (Engl. Pat. 22715 von 1895) verwendet die Hitze der ausfließenden Säure zur Vorwärmung der zu konzentrierenden frischen Säure, wodurch natürlich die erstere gekühlt wird.

Verlust an Platin bei der Konzentration der Schwefelsäure.

Die ersten genauen Beobachtungen hierüber sind von Scheurer-Kestner gemacht worden. Er fand [1]), daß selbst bei ganz reiner Schwefelsäure der Verlust

[1]) Hofmann, Report of the Juries 1862, S. 61.

an Platin 2 g für jede 1000 kg konzentrierte Säure betrug, und bei Anwesenheit von Stickstoffverbindungen in der Säure sich sogar auf 4 bis 5 g Platin erheben kann, was man freilich durch die oben (S. 1051) beschriebene Reinigungsmethode mit Ammoniumsulfat vermeiden kann. Neue Blasen verlieren weniger als alte (etwa 1 g), weil frisch gehämmertes Platin kompakter ist, und der Säure besseren Widerstand leistet. Das iridiumhaltige Platin von Desmoutis und Quennessen (25 bis 30 Proz. Iridium) leidet weniger; bei einem Versuche verlor eine Schale von reinem Platin in zwei Monaten 19,66 Proz., eine solche von iridiumhaltigem unter ganz gleichen Umständen nur 8,88 Proz. ihres Gewichtes. Nach Kerl-Stohmanns Chemie, 3. Aufl., 4, 327 bewährte sich ein kleiner Kessel von Iridiumplatin in einer Fabrik zu Halle (65 Liter Inhalt, 600 kg tägliche Leistung an 66 gräd. Säure) sehr gut. Auch Heraeus in Hanau hat gefunden, daß mit 5 Proz. Iridium legiertes Platin nur 73 Proz., ein mit 10 Proz. Iridium legiertes Platin nur 58 Proz. des Gewichtsverlustes von reinem Platin erlitt. Trotzdem hat man die Legierung mit Iridium (und Rhodium) aufgeben müssen, weil sie zu spröde ist; das reine Platin ist bei seiner Geschmeidigkeit, leichten Hämmerbarkeit und Schweißbarkeit doch auf die Länge dauerhafter.

Nach späteren Angaben von Scheurer-Kestner[1]) waren die Verluste des Platinkessels selbst zu Thann folgende: Zwei Jahre lang, bei Vorhandensein von etwas Stickstoffsäure, 2,859 g pro 1000 kg 66 gräd. Säure von 93 bis 94 Proz. SO_4H_2. Im folgenden Jahre, nach Beseitigung der Stickstoffsäuren durch Ammoniumsulfat, 1,220 g Platin pro 1000 kg. In den folgenden Jahren, wo die Schwefelsäure etwas schweflige Säure enthielt, fiel der Verlust auf 0,925 g. Geringe Mengen von Salzsäure in der Kammersäure machen keinen Unterschied in der Auflösung des Platins. Dagegen tut dies in sehr hohem Grade die Überschreitung des 66sten Handelsgrades (mit höchstens 94 Proz. SO_4H_2). Es war der Verlust bei Erzeugung von 180 000 kg extra konzentrierter Säure mit 97 bis 98 Proz. SO_4H_2 6,07 bis 6,65 g Platin pro 1000 kg; bei 102 000 kg Säure von $99^1/_2$ bis $99^3/_4$ Proz.[2]) SO_4H_2 sogar 8 bis 9 g pro 1000 kg, und es wurden in der Tat durch quantitative Analyse 8,38 g Platin pro 1000 kg Säure darin direkt nachgewiesen.

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

	Ursprüngliches Gewicht	Gewicht nach fünfjähr. Gebrauche
Kessel	30,346 kg	26,450 kg
Helm	7,255 „	7,000 „
Heber	5,689 „	5,520 „
Diverse Teile . .	1,075 „	1,000 „
	44,365 kg	39,970 kg
	39,970 „	
Verlust	4,395 kg	

Es müssen also, da der Kessel allein nur 3,896 kg Metall eingebüßt hatte, für den Verlust der übrigen Teile noch 12,8 Proz. hinzugesetzt werden.

[1]) Compt. rend., Nov. 1875; Dingl. polyt. Journ. **221**, 82. — [2]) Letzteres muß auf einem Irrtum beruhen; Säure von dieser Stärke ist durch Konzentration in der Hitze überhaupt gar nicht darzustellen.

Dies stimmt dann ungefähr mit den von Hasenclever[1]) erwähnten, gleichfalls von Scheurer-Kestner herrührenden Angaben (Verlust bei gewöhnlicher Säure 1,92 g, bei schwefligsäurehaltiger 1,05 g pro 1000 kg).

Nach Hasenclevers eigenen Versuchen (a. a. O.) betrug der Platinverlust in der Fabrik in Hautmont nur 0,252 g pro 1000 kg Säure von 1,8 spez. Gew. (also nicht ganz 66° Bé); wenn aber die Reparaturen und der Verlust bei Erneuerung des Apparates in Anschlag gebracht werden, so stellt sich die Ausgabe auf 1,616 Frcs. oder 1,29 ℳ pro 1000 kg Schwefelsäure von 1,8. In der Fabrik Rhenania kam die Abnutzung auf 0,972 g Platin und die Gesamtausgabe für Platinverschleiß auf 196 ℳ. Die Säure war in beiden Fällen frei von Stickstoffverbindungen. Später[2]) hat Scheurer-Kestner Versuche über die Abnutzung des Platins bei der Darstellung von rauchendem Vitriolöl publiziert. Das letztere wurde durch Erhitzen von Natriumpyrosulfat in einer irdenen Retorte dargestellt, welche inwendig mit einem mit sich selbst verlöteten Platinfutter versehen war. Dieses wog 5 kg und hatte nach Darstellung von 100 kg rauchendem Vitriolöl 100 g, also 1 kg pro Tonne Vitriolöl verloren. Das Platin konnte in dem rückständigen Natriumsulfat in wasserlöslicher Form nachgewiesen werden. Scheurer-Kestner konstatierte ferner, daß man in den neueren Platinapparaten für Darstellung gewöhnlichen Vitriolöles, sowohl in denen von Faure und Keßler, als denen von Desmoutis u. Co., um ein Viertel von der Menge Platin verliere, wie bei den früheren Apparaten, nämlich nur 0,10 bis 0,15 g pro Tonne für gewöhnliche 66gräd. Säure und 1 g bis 1,5 g für extra konzentrierte Säure von 98 bis 99 Proz. Er schrieb dies erstens dem bedeutend erniedrigten Siedepunkte, infolge der niedrigen Säureschicht, und zweitens dem bedeutend verringerten Platingewichte zu; namentlich bei den Faure-Keßlerschen Apparaten ist eine viel geringere Platinoberfläche in Berührung mit der Säure als früher (?).

In einer späteren Mitteilung[3]) zeigt Scheurer-Kestner, in Berichtigung seiner früheren Angaben, daß Platin nur dann in merklicher Weise von Schwefelsäure angegriffen wird, wenn diese salpetrige Säure enthält. Doch genügen schon außerordentlich geringe Mengen der letzteren (0,01 Proz.), um die Wirkung einzuleiten, wobei sie als Sauerstoffüberträger von der Schwefelsäure auf das Platin wirkt. Daher kann selbst Kammersäure schon auf Platin wirken, wenn sie salpetrige Säure enthält, und dies kann selbst in Gegenwart von freier schwefliger Säure noch der Fall sein. Der Geruch nach schwefliger Säure oder die durch Anwesenheit von Selen verursachte rote Farbe geben keine Bürgschaft für die gänzliche Abwesenheit von salpetriger Säure, die man in sehr kleinen Mengen nicht durch Eisenvitriol, sondern nur durch Diphenylamin nachweisen kann. Wenn die Schwefelsäure durch Kochen mit Ammoniumsulfat von Salpetrigsäure gereinigt worden ist, so habe sie keine Wirkung mehr auf Platin, selbst im Falle von rauchender Schwefelsäure mit 20 Proz. SO_3.

Im vollsten Gegensatze hierzu soll nach Conroy[4]) ganz reine Schwefelsäure das Platin gerade am meisten angreifen. Reduzierende Substanzen, selbst salpetrige Säure, natürlich auch SO_2, verringern den Angriff bedeutend.

---

[1]) Hofmanns Ber. **1**, 188 (1875). — [2]) Compt. rend., 29. April 1878. — [3]) Ebend. **90**, 59. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 465.

Salpetersäure schadet nicht direkt, sondern durch Oxydation der reduzierenden Substanzen. Dies stimmt mit der S. 351 erwähnten Untersuchung von Mc. Cay.

Délépine[1]) fand, daß reine konzentrierte Schwefelsäure auf reines Platin bei Temperaturen von 250 bis 270° sehr wenig wirkt, wohl aber bei dem Siedepunkte der Schwefelsäure = 338°. Wenn man den Siedepunkt derselben durch Zusatz von Kaliumsulfat auf 350 bis 355° erhöht, so beträgt der Platinverlust 0,04 bis 0,05; bei 365 bis 370° auf 0,12 bis 0,13 g pro Quadratdezimeter pro Stunde. Absolut reine Säure wirkt ebenso stark wie solche, die 0,1 Proz. HNO_3 und darüber enthält. Die Gegenwart von Salmiak schwächt den Angriff merklich ab.

Quennessen[2]) untersuchte das Verhalten von ganz reinem und technischem Platin gegen Schwefelsäure bei 400°. Aus seinen Versuchen schließt er, daß im Falle von konzentrierter Handelssäure der Luftsauerstoff als Oxydationsmittel wirke, aber im Falle von anhydridhaltiger Schwefelsäure liefert das SO_3 den Sauerstoff (vgl. jedoch die hiervon abweichenden Beobachtungen von Mc Cay, oben S. 351).

Bei Gebrüder Schnorf in Ütikon ist der Platinverlust im Faure und Keßler-Apparat 0,75 g pro 1000 kg 66gräd. Säure, aber bis 10 g bei der stärksten (98proz.) Säure.

Davis[3]) rechnet den Platinverlust im Durchschnitt des Jahres auf 3 ℳ pro Tonne fertiger Säure. Zuweilen geht er auf nur 0,34 g pro Tonne herunter und soll in früheren Jahren überhaupt geringer als jetzt gewesen sein [?]. Bei Darstellung von 97proz. Säure sei er auf 20 g Platin pro Tonne gekommen. [So starke Säure sollte man nur in Glas, Eisen oder Retorten aus der Heraeusschen Platin-Goldkomposition machen.]

Nach einer von W. C. Heraeus angestellten und mir freundlichst mitgeteilten Ermittelung haben sich bei verschiedenen Firmen folgende Platinverluste herausgestellt, bezogen auf je 1000 kg konzentrierte Säure:

1. Konzentration auf 92 Proz. H_2SO_4: 0,18 bis 0,78,
2. „ „ 93 bis 96 Proz. H_2SO_4: 0,30 bis 1,3 g,
3. „ „ 97 „ 98 „ H_2SO_4: 1,9 „ 3 „.

In Knockes Beschreibung der Fabriken in Oker[4]) wird angeführt, daß man daselbst früher die Platinblasen mit Steinkohlen gefeuert habe, aber dafür Holz eingeführt habe, weil sich der Kessel durch den Schwefelgehalt der Kohlen beschädigt zeigte. Sogar durch Bildung von Kohlenstoffplatin kann das Platin brüchig werden, und man darf jedenfalls das Brennmaterial nie in unmittelbare Berührung mit dem Kessel kommen lassen.

Unzweifelhaft hängt die Dauerhaftigkeit der Platinapparate sehr von der Art ihrer Einmauerung ab. Wenn man den Rost zu nahe an den Pfannenboden bringt, oder wenn die Flamme rußt, so entstehen Verbindungen von Platin mit Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff, die es kristallinisch und spröde machen und ihm eine rauhe Oberfläche geben. In dieser Beziehung ist Gasfeuerung jeder anderen Feuerungsart überlegen.

---

[1]) Compt. rend. **141**, 886 u. 1013 (1905). — [2]) Ebend. **142**, 1341. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 210. — [4]) Dingl. polyt. Journ. **154**, 181; Wagners Jahresber. f. 1859, S. 147.

Fig. 452 zeigt, wie man Platinkessel so einmauern kann, daß jede Gefahr einer Schädigung durch Bespritzung des Bodens mit Silikaten aus der Kohlenasche oder anderer Nachteile durch die Feuerung vermieden werden (gefällige Mitteilung von W. C. Heraeus, Hanau).

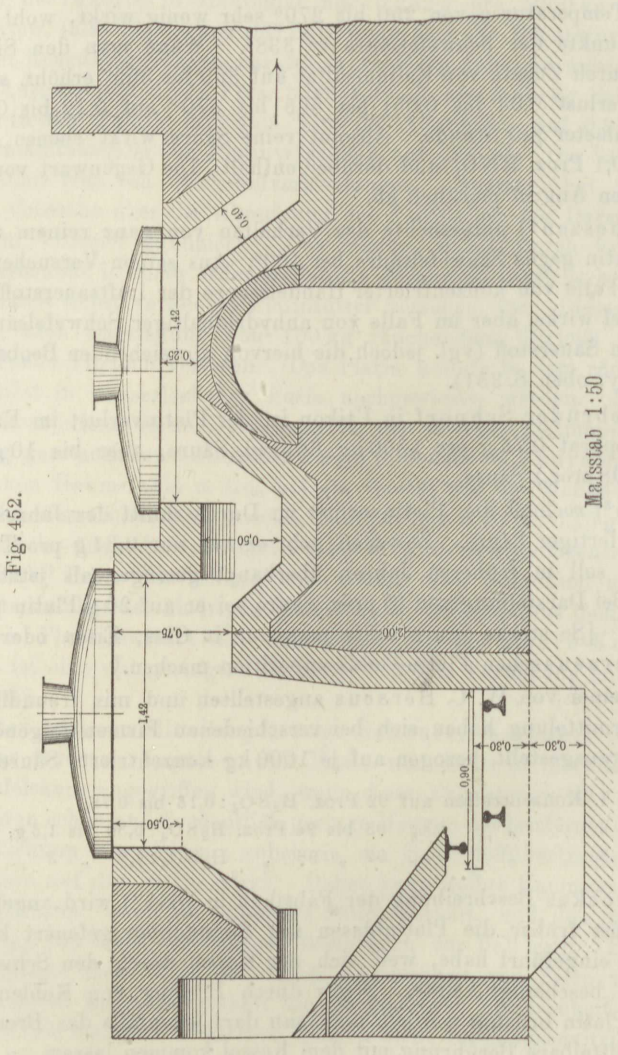


Fig. 452.

Wenn Quecksilber (das zuweilen in Blende vorkommt) in die Säure gerät, so kann es in der Platinblase Schaden anrichten.

Die Wirkung von Salpetersäure, die ja so leicht in der Schwefelsäure enthalten sein kann, auf Platin ist von Jannek und Meyer[1]) untersucht worden. Im Gegensatz zu ihnen finden Baxter und Grover, daß heiße konzentrierte Salpetersäure aus reinem Platin so gut wie nichts aufnimmt, wenn nicht Spuren von Salzsäure zugegen sind oder die Oberfläche des Platins nicht gereinigt worden ist.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 51 (1913).

Platingoldapparate.

W. C. Heraeus in Hanau hat gefunden, daß Gold der siedenden Schwefelsäure viel besser als Platin widersteht. Nach ihm sind die Verluste, wenn man als Einheit für chemisch reines Platin die Zahl 100 setzt:

für technisch reines Platin	90
„ Legierung von 90 Platin + 10 Iridium . .	58
„ Feingold	13

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

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

Sowohl unter dem Hammer wie auch im Feuer verhalten sich diese Doppelbleche, als wenn sie aus einem einzigen Metall beständen; sie lassen sich leicht mittels Gold mit Platinblech zusammenlöten, wobei man Sorge trägt, daß die Goldschicht nur an der Lötstelle schmilzt. Der naheliegende Gedanke, statt des Platins ein billigeres Metall mit einer Goldschicht zu überziehen (wie es z. B. Neuerburg, D. R.-P. Nr. 58511, vorschlägt), ist nicht ausführbar, weil in diesem Falle die geringste Verletzung der Goldschicht den Apparat nutzlos machen würde, da Reparaturen hier nicht möglich sind. Solche Böden aus mit Gold bedecktem Platin sind vor allem wichtig für die Konzentration der Schwefelsäure auf 97 bis 98 Proz., wobei ja das Platin unverhältnismäßig stark leidet. Nach längeren Erfahrungen mit der Heraeus-Komposition hat es sich gezeigt, daß das Goldfutter etwa $^1/_7$ bis $^1/_{10}$ der Abnutzung des Platins erfährt. Da, wo nur der Boden oder dieser und ein Teil der Seitenwände mit dem Goldüberzuge versehen sind, zeigt sich, daß die Decke von Platin immer noch merklich angegriffen wird; am stärksten ist, wegen galvanischer Wirkung, der Angriff da, wo das Goldfutter aufhört. Man ist deshalb dazu übergegangen, das ganze Innere des Kessels mit Goldfutter zu versehen, welches ja für die nicht mit konzentrierter Säure in Berührung stehenden Teile nur sehr dünn (etwa 0,025 mm) zu sein braucht. Man bemerkt, daß die geringe, von der Säure aufgelöste Menge Gold in dem Platinheber zur Abscheidung kommt.

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

Nach von Heraeus gesammelten Daten über den Gewichtsverlust bei der Konzentration von Säure in seinen Platingoldapparaten (vgl. ähnliche Daten für gewöhnliche Platinapparate S. 1134 ff.) betrug dieser Verlust bei der

Darstellung von 92proz. Säure pro Tonne der Säure 0,011 bis 0,072 g, bei 93- bis 96proz. Säure 0,03 bis 0,138 g, bei 96- bis 97proz. Säure 0,17 bis 0,205 g. bei 97- bis 98proz. Säure 0,048 bis 0,26 g.

Seit 1891, wo diese Apparate zuerst aufkamen (D. R.-P. Nr. 63 591), bis Anfang 1902 sind 72 Platingoldapparate für 16 deutsche Werke, 18 derselben für 7 österreichische, 21 für 8 amerikanische, 7 für russische, 3 für schweizerische, 2 für belgische, 2 für schwedische Werke, 1 für Italien, 9 für Südafrika geliefert worden. Die deutsche Fabrik, welche den ersten Apparat der Art im Januar 1891 erhielt, hat ihn noch im Betriebe und hat seitdem eine ganze Anzahl weiterer Apparate bestellt.

In der Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 1201 verteidigt Heraeus sein System gegen die an demselben von Hartmann und Benker[1]) ausgeübte Kritik.

Für Konzentration von genügend reiner Säure gehören die Heraeus-Apparate zu den besten aller existierenden Systeme. Bei unreiner Säure (aus dem Gloverturm), welche Absätze von Krusten bildet, kann jedoch durch lokale Überhitzung ein Schmelzen des Goldes eintreten.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß (wie auch die Erfahrung gezeigt hat) die Heraeus-Komposition durchaus nicht durch gewöhnliche galvanische oder Feuervergoldung des Platins ersetzt werden kann, da diese stets porös bleibt und dadurch galvanische Ströme entstehen.

Im August 1911 erhielt ich von der Firma Heraeus folgende Mitteilungen über diesen Gegenstand. Die Platingoldapparate sind für die Fabrikation von hochgrädiger Säure fast überall in Deutschland und in beträchtlicher Ausdehnung auch in Nordamerika eingeführt worden und haben sich in jeder Beziehung bewährt. Vor etwa fünf Jahren, als der Preis des Platins nahe an 5000 ℳ pro Kilogramm stieg, verkauften verschiedene Fabriken ihre Platinapparate und ersetzten den oberen Teil durch eine Legierung von 90 Gold mit 10 Platin. Der untere, von den Feuergasen umgebene Teil wird wie bisher aus einer Komposition von gleichen Teilen Platin und Gold hergestellt, die durch das Heraeussche Patentverfahren zusammengelötet sind. Früher hatte man den Oberteil aus einer Komposition von etwa 4 Platin und 1 Gold hergestellt, aber es wird jetzt vorgezogen, ihn aus Gold zu machen, das nur mit 10 Proz. Platin legiert ist, um es härter zu machen und es mit reinem Gold löten zu können. Diese Art von Apparaten hat sich vollkommen bewährt und steht noch heute in Griesheim und Außig im Betriebe. Allerdings vermindert sich die Zahl der aus Platin oder Gold hergestellten Apparate von Jahr zu Jahr und in einigen Jahren werden solche Apparate nur da im Betrieb stehen, wo man ausnahmsweise reine und klare Säure herstellen muß.

Der Preis des Goldes kann als stationär zu 3000 ℳ pro Kilogramm angenommen werden, und bis zum Jahre 1905 war es also teurer als Platin. Seitdem hat sich aber die Sachlage gewaltig geändert, wie die auf S. 1114 gegebene Tabelle der Preise des Platins zeigt.

Absätze in den Platinkesseln.

Die in der Kammersäure vorhandenen Eisensalze scheiden sich bei der Konzentration mit 66° Bé als Ferrisulfat aus, welches, da es in der

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 1154.

konzentrierten Säure unlöslich ist, sich als weißer Niederschlag teils in Krusten an die Gefäße ansetzt, teils in feinen, glänzenden Flocken in der konzentrierten Säure suspendiert bleibt; der Niederschlag enthält außerdem nur noch eine geringe Menge Blei. Wenn er in auffallender Weise auftritt, so kann er zu Stillständen im Betriebe Veranlassung geben, sowie auch der Verkäuflichkeit schaden. Namentlich dann tritt dies ein, wenn man Säure aus dem Gloverturme zur Konzentration anwendet. Um dem abzuhelfen, hat Gerstenhöfer eine große Porzellanschale an Platindrähten in den Kessel gehängt, welche vollständig in die Säure eintaucht und in der sich infolge der kochenden Bewegung alle Krusten usw. ansammeln. Man braucht also nur von Zeit zu Zeit die Schale herauszunehmen und auszuleeren, was in sehr kurzer Zeit geschehen kann[1]). Diese Einrichtung scheint doch den Erwartungen nicht entsprochen zu haben. Jedenfalls wird wohl nur unter ganz besonderen Umständen Gloverturmsäure zur Fabrikation von „englischer Schwefelsäure" angewendet; vielmehr konzentriert man die Speisungssäure für die Platinblasen aus Kammersäure, welche nicht durch den Turm gegangen ist, mittels Bleipfannen, die durch besondere Feuerungen oder Dampfschlangen, oder am besten durch die verlorene Wärme der Röstgase oder der Platinkesselfeuerungen selbst geheizt werden, wie dies schon öfters angeführt worden ist. Auf irgend einem dieser Wege wird die Säure auf 60° Bé gebracht, ohne in Berührung mit dem Flugstaube von den Kiesbrennern zu kommen, wodurch verhältnismäßig viel Eisen hineinkommen würde.

Selbst in den mit Rohschwefel betriebenen Werken hat man die Gloverturmsäure für die Platinblase nicht brauchbar gefunden, weil sie augenscheinlich aus dem Füllungsmateriale der Türme zu viel Eisen (und Tonerde) aufnimmt.

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

Zusammensetzung der Absätze in Platinblasen nach privaten Mitteilungen aus einer nordfranzösischen Fabrik.

1. Steinharter Absatz, enthält 33,60 Proz. Fe_2O_3, 63,20 Proz. SO_3 (dem vorhandenen Eisen würden bei der Formel $Fe(SO_4)_3$ 50,4 Proz. SO_3 entsprechen); außerdem ein wenig $PbSO_4$, CaO, MgO, Na_2O, Al_2O_3, As_2O_5 und Se.

2. Weniger harter, mit Säure stark imprägnierter Absatz enthält 23,00 Fe_2O_3, 63,60 SO_3, 0,20 SiO_2, 1,10 CaO, 0,85 MgO + Na_2O, wenig As_2O_5, Pb, Se.

[1]) Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis usw., S. 50, 51 (1872).

In Stolberg findet man in solchen Absätzen neben dem Eisen auch stets Tonerde, manchmal sogar im Überschuß über ersteres (1902).

Explosion eines Platinapparates beim Reinigen (von Eisensalzen). Kuhlmann Sohn[1]) berichtet, daß eine solche hervorgerufen wurde durch Einlassen von Wasser in einen noch etwas Säure enthaltenden Platinkessel, welches Wasser sich augenscheinlich nicht mit der Säure mischte, und darauf folgendes Erhitzen. Als beide Schichten sich plötzlich vereinigten, erfolgte die Explosion.

Konzentration in Eisen.

Der hohe Preis des Platins und die Zerbrechlichkeit des Glases sowie der große Kohlenverbrauch bei Anwendung des letzteren hat zur Anwendung von Eisengefäßen für die Konzentration der Schwefelsäure geführt, darauf gegründet, daß das Eisen, welches von verdünnter Säure bekanntlich schnell aufgelöst wird, der konzentrierten Säure großen Widerstand entgegensetzt. Das Verhalten im Gußeisen und Schmiedeeisen gegen Schwefelsäure ist oben, S. 351 ff., näher beschrieben worden.

Seit einer Reihe von Jahren sind Gußeisengefäße in beständigem Gebrauch zur Konzentration von Schwefelsäure auf die bedeutende zur Fabrikation von Nitroglycerin und Pyroxylin öfters verlangte Stärke, 97 bis 98 Proz. H_2SO_4. Eine solche Stärke kann man in Glasretorten in fabrikmäßigem Maßstabe überhaupt gar nicht erreichen, und in Platingefäßen verursacht sie ungemein große Abnutzung. Außerdem verursachen die in den letzteren sich bildenden Absätze, besonders bei der Aufarbeitung der Nitriersäure von früheren Operationen, einen unerträglichen Übelstand. Daher liegt eine ganz besondere Veranlassung zur Anwendung von gußeisernen Gefäßen für diesen speziellen Fall, d. h. die Konzentration der Abfallsäure von Nitrierungsoperationen, vor. Die Hauptbedingung hierbei ist die, daß man Gußeisen nicht unterhalb einer gewissen Konzentration der Säure anwendet. Es scheint, daß diese untere Grenze unter gewöhnlichen Umständen bei 93 bis 94 Proz. H_2SO_4 liegt. Bis zu diesem Punkte sollte man also die Säure entweder in Glas oder in Platin konzentrieren; aber von da ab kann man, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln, Gußeisen anwenden. An manchen Orten gibt man etwas Natriumsulfat in die Säure, was angeblich das Eisen schützen soll. Anderwärts verwendet man 3 m lange und 0,6 m tiefe Eisenpfannen mit Bleihut, in denen die mindestens mit 93 Proz. ankommende Säure auf 240° erhitzt wird. An einem Ende der Pfanne bläst man einen (erhitzten?) Luftstrom ein; am anderen Ende entweichen die Säuredämpfe durch ein Bleirohr in einen Bleikondensator. Infolge des beständigen Luftwechsels kann man die Säure auf 98 Proz. bringen. Zuletzt zieht man die konzentrierte Säure ab, läßt aber genug davon in der Pfanne, um bei Speisung mit gewöhnlicher (93- bis 94proz.) Säure diese sofort auf 96 Proz. zu bringen. Das Eisen wird allerdings auch so angegriffen, und es entstehen Absätze von wasserfreiem Ferrisulfat; auch findet man schwarze Teilchen (vermutlich Graphit) in der Säure schwimmen. Doch wird man diese ohne besondere Mühe los, da sich stets genügend Bleisulfat an dem Bleihut bildet, welches herabfällt und die schwarzen Teilchen mit zu Boden reißt. (Die Skizze einer

[1]) Monit. des Prod. Chim. 9, 274.

derartigen Pfanne, wie sie für Konzentration von Teerreinigungssäure verwendet wird, findet sich weiter unten bei dem betreffenden Abschnitte.)

Versuche über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Eisen beschreiben Fawsitt und Powell[1]).

In verschiedenen Fabriken, namentlich Dynamitfabriken, verwendet man oblonge Pfannen mit abgerundeten Ecken von 2 m Länge, 1 m Breite und 0,3 m Tiefe, am Oberrande mit einem Falz versehen, in den eine niedrige umgekehrte Pfanne paßt, welche mit drei Stutzen (einem zum Speisen, zwei

Fig. 453.

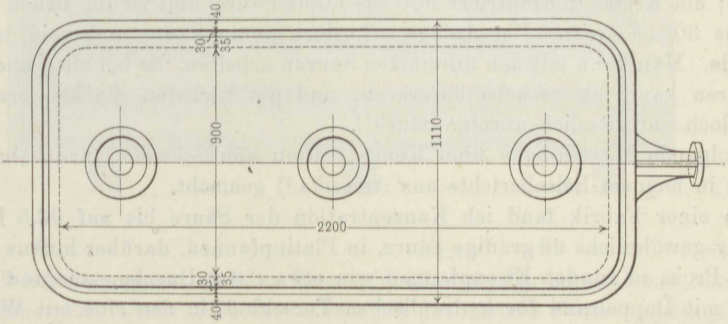
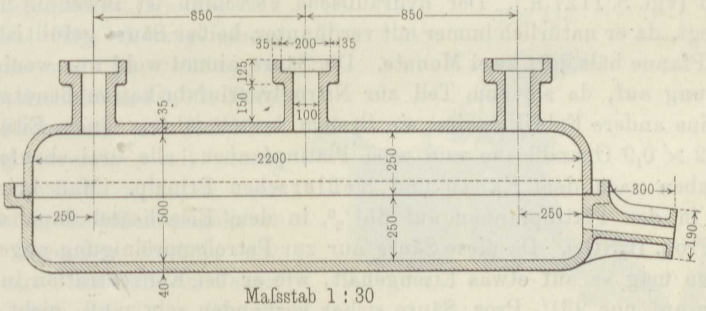


Fig. 454.



Maßstab 1 : 30

für die Dämpfe) versehen ist. Die Fugen werden mit einem Kitt aus Asbest und Wasserglas verkittet. Nahe am Boden ist ein Ablaßrohr für die starke Säure. Die Pfannen werden ganz und gar, auch über dem Deckel, vom Feuer umspült. Zwei solche Pfannen, terassenförmig zusammen arbeitend, im Gewicht von etwa 7000 kg einschließlich der Verbindungen, sollen täglich 4000 kg 98 proz. Säure aus Säure von 60° Bé machen, mit einem Aufwande von 25 bis 27 Proz. Kohlen. Von größter Wichtigkeit ist der eben erwähnte Schutz des Deckels durch Erwärmung von oben, wozu ein verhältnismäßig kleiner Feuerkanal genügt; ohne diese hält ein Deckel von 50 mm Stärke nur wenige Wochen, wobei natürlich die Säure sehr stark verunreinigt wird.

Fig. 453 und 454 zeigen die gewöhnlich in Deutschland verwendeten Retorten, die jede etwa 2600 kg wiegen und etwa vier Monate dauern. Francke[2]) gibt an, daß solche Retorten bis zu 140 t Säure von 93 Proz. auf 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 konzentrieren, wobei jede Tonne Säure etwa 100 g Säure auflöst und 28 bis 30 Proz. Kohlen braucht.

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 365. — [2]) Fischers Jahresber. 1898, S. 329.

Tate erwähnt Kessel von 9 Fuß Durchmesser und 6 Fuß Tiefe, mit Gußeisendeckel, 2 Zoll stark, 11 bis 12 t wiegend, in denen Säure von 1,74 in 28 bis 30 Stunden auf 96 Proz. konzentriert werde; ein Kessel produziert 12 t Säure. Man läßt 12 Stunden absitzen und kühlen und kann also zwei Tage einen Kessel abtreiben. Kohlenverbrauch 100 kg pro Tonne, Arbeitslohn 1 ℳ pro Tonne, Abnutzung 3 bis 4 ℳ pro Tonne fertige Säure. Von Zeit zu Zeit muß man den Schlamm von Eisensalzen entfernen, was einen Verlust von 4 bis 5 Proz. der Säure ausmacht. Kosten eines Kessels 1200 ℳ, des Deckels (der drei bis vier Kessel überdauert) 200 ℳ, der Einmauerung 600 ℳ; ein Kessel konzentriert 500 bis 600 t Säure und ist im Bruch noch 200 bis 300 ℳ wert. Die Anlage erfordert wenig Raum und kein teures Gebäude. Man kann mit den unreinsten Säuren arbeiten, die bei allen anderen Verfahren kaum zu verarbeiten wären, und die höchsten Stärken erzielen [aber doch nur ziemlich unreine Säure!].

Folgende Mitteilungen über Konzentration von Schwefelsäure habe ich selbst in meinem Reiseberichte aus Amerika[1]) gemacht.

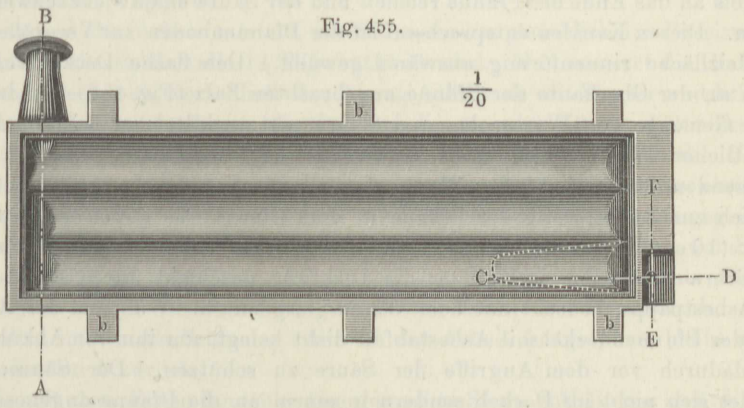
In einer Fabrik fand ich Konzentration der Säure bis auf 93,5 Proz., also für gewöhnliche 66 grädige Säure, in Platinpfannen, darüber hinaus aber, bis 98 Proz., in runden Eisenpfannen von etwa 0,9 m Durchmesser und 5 cm Dicke, mit Doppelrand für hydraulischen Verschluß, in den eine mit Wasser gekühlte Bleihaube eintaucht, also ganz nach dem Faure und Keßlerschen Prinzip (vgl. S. 1127 ff.). Der hydraulische Verschluß ist inwendig mit Blei ausgelegt, da er natürlich immer mit verdünnter, heißer Säure gefüllt ist. Eine solche Pfanne hält dort zwei Monate. Die Säure nimmt wohl nur wenig Eisen in Lösung auf, da sie zum Teil zur Nitroglycerinfabrikation benutzt wird.

Eine andere Fabrik besitzt ein System, bestehend aus einem Eisenkessel von 1,2 × 0,9 Grundfläche und zwei Platinpfannen, alle drei ebenfalls mit Bleihauben nach dem Faure und Keßlerschen Prinzip. Man bringt die Säure in den Platinpfannen auf $65^1/_2{}^0$, in dem Eisenkessel dann auf 66° (93,5 Proz. H_2SO_4). Da diese Säure nur zur Petroleumreinigung angewendet wird, so mag es auf etwas Eisengehalt, wie er bei Konzentration in Eisengefäßen auf nur $93^1/_2$ Proz. Säure sicher vorhanden sein muß, nicht so viel wie in anderen Fällen ankommen. Gefeuert werden alle drei Pfannen mittels durch einen Dampfstrahl eingeblasenen Erdöls, nämlich Preßöl von der Paraffingewinnung vom Vol.-Gew. 0,833. Die vollkommene Regelmäßigkeit dieser Art der Feuerung, bei der kein Öffnen der Feuertür, kein Abschlacken, überhaupt keine Schwankungen der Wirkung vorkommen, und die Ersparnis an Arbeitslohn sind so große Vorteile, daß die etwas größeren Kosten des Erdöls gegenüber den Kohlen nicht in Betracht kommen. Das Feuer geht von den Eisen- und Platinpfannen noch als Oberfeuer hintereinander über zwei Bleipfannen von je 9 m Länge, die nicht nur mit innerer trockener Mauer, sondern auch noch mit einem Wassermantel zum Schutze gegen das Durchbrennen versehen sind. Die erste dieser Pfannen empfängt Kammersäure von 53° Bé, die zweite Bleipfanne liefert sie mit 61° Bé in die erste Platinpfanne ab und die zweite Platinpfanne mit $65^1/_2{}^0$ Bé in die Eisenpfanne (s. oben). Ein solches System liefert täglich 500 Ballons Säure oder etwa 40000 kg mit einem Verbrauch von 900 amerikanischen Gallonen (zu etwa

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 135.

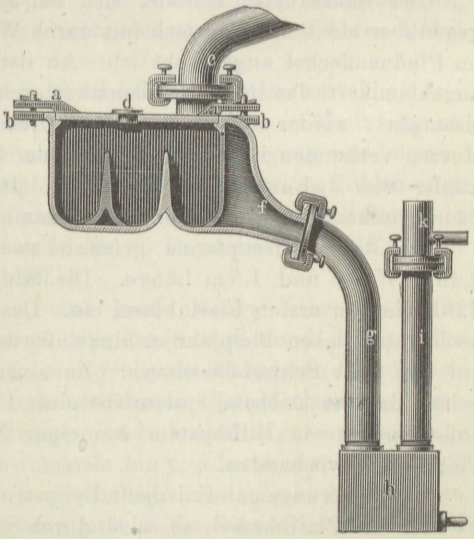
7 Pfd.) Öl, das 2 Cents pro Gallone kostet. Diese Menge Erdöl beträgt wenig über 3000 kg, also auf 100 kg Säure nur 7,5 kg Öl, die dort nur 18 ₰ kosten, während bei guten Platinapparaten 15 bis 20 kg Kohlen im Werte von ebensoviel Pfennig verbraucht werden. Die Eisenpfannen halten drei Monate.

Fig. 455.



Wieder an einem anderen Orte fand ich zwei Platinkessel mit Bleihaube, von denen der obere (also der schwache) das direkte Feuer empfängt, kombiniert mit zwei besonders gefeuerten Eisenretorten. Die letzteren sind ganz ähnlich konstruiert, wie Fig. 453 und 454, nämlich aus einem Unterteile von 2,4 × 0,6 m im Horizontalschnitt und 0,2 m Tiefe, durch Flanschen mit Rostkittdichtung vereinigt, mit einem ähnlich gestalteten, aber nur 0,1 m tiefen, natürlich umgekehrt darauf liegenden Deckel; das Ganze liegt vollständig im Feuer, welches erst unter der Pfanne und dann in einem 0,3 m weiten Kanale auch über den Deckel hingeht; das 0,15 m weite Ableitungsrohr geht vom Deckel durch den oberen Feuerkanal hindurch. Die Säure kommt hier auf 98 Proz. und wird durch einen Eisenhahn abgelassen.

Fig. 456.



Aus einer vierten Fabrik, den California Powder Works zu Pinola, Kalifornien, gab mir der Direktor, Herr Quinan, eine Zeichnung und genaue Beschreibung des Apparates, die ich mit seiner Erlaubnis hier wiedergebe.

Fig. 457. Fig. 458.

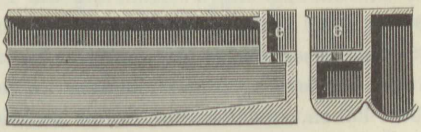


Fig. 455 zeigt die Eisenpfanne ohne Deckel, von oben gesehen; Fig. 456 einen Querschnitt nach AB, der das Dampfrohr und das Ablaßrohr mit Schlamm-

kasten sehen läßt; Fig. 457 ein Stück des Längsschnittes nach *CD*, um den Säureeinlaß und die Verdickung des Bodens darunter zu zeigen; Fig. 458 den darauf senkrechten Querschnitt durch den Einlaß. Die Pfanne ist der Länge nach in drei Abteilungen geteilt durch Scheidewände, die abwechselnd nicht ganz bis an das Ende der Pfanne reichen und der Säure einen Zickzackweg anweisen. Diesen Kanälen entsprechend ist der Pfannenboden zur Vergrößerung der Heizfläche rinnenförmig auswärts gewölbt. Der flache Deckel ruht in einem an der Oberkante der Pfanne angebrachten Falz (Fig. 456) und ist mit einem Gemenge von Wasserglas und Schwerspat verkittet; er wird in leicht ersichtlicher Weise durch sechs Gußstücke *aa* festgehalten, die auf entsprechenden Ansätzen *bb* der Pfanne festgekeilt sind; diese Ansätze dienen zugleich zur Auflagerung der Pfanne in dem Ofen. Das gußeiserne Dampfrohr *c* (10 cm Lichtweite) ist mit einem Stutzen des Deckels durch Flanschen und Schraubklemmen verbunden; die Dichtung geschieht durch einen Ring von Asbestpappe, bedeckt mit dem Wasserglasgemisch. Während der Arbeit wird der Pfannendeckel mit Asbestabfall dicht belegt, um ihn vor Abkühlung und dadurch vor dem Angriffe der Säure zu schützen. Der Säureeinlaß befindet sich nicht im Deckel, sondern in einem an die Pfanne angegossenen Napfe *e* (Fig. 457 und 458), unterhalb dessen der Pfannenboden verdickt ist, da diese Stelle stets stark angegriffen wird. Die Dimensionen der Pfannen sind wie folgt: Länge 1,68 m; Breite 0,46 m; Tiefe 0,254 m; Breite der Einzelkanäle 0,127 m; Eisenstärke 16 mm.

Der Säureauslaß befindet sich bei dem angegossenen Stutzen *f*, dem gegenüber ein Reinigungsloch mit durch Wasserglaskitt gedichtetem Deckel *d* im Pfannendeckel angebracht ist. An den Stutzen *f* ist ein Gußeisenrohr *g* angeklammert, das in den Schlammkasten *h* führt; aus diesem führt ein Gußeisenrohr *i* wieder aufwärts, das mit dem kurzen Platinrohr *k* mit Seitenstutzen verbunden ist, zur Abführung der Säure in den gewöhnlichen Platinkühler von Johnson und Matthey. Durch diese Einrichtung wird die Säure vollkommen wasserklar und schlammfrei erhalten.

Zu dieser Eisenpfanne gehören zwei Deplacesche Platinkessel von 0,46 m Weite und 1,5 m Länge. Die Säure tritt aus den Bleipfannen mit 62° Bé in den ersten Platinkessel ein. Das Feuer geht von den Platinkesseln noch unter sieben Bleipfannen hin; außerdem befinden sich auch Bleipfannen auf den acht Schwefelbrennern. Zu einem Kammersysteme von 6000 cbm gehört das beschriebene System von einer Eisenpfanne und zwei Platinkesseln; außerdem ist ein Hilfssystem von einer Eisenpfanne und einem Deplace-Platinkessel vorhanden.

Als Feuerungsmaterial dient Rohpetroleum, sowohl für die Eisenpfanne wie für die Platinkessel; es wird durch überhitzten Dampf zerstäubt. Die Ölfeuerung erspart nicht nur Arbeitslohn, sondern gestattete auch sofort nach ihrer Einführung eine Vermehrung der Produktion eines solchen Systems von 9000 kg auf 13600 kg Säure von 96 Proz.

Eine Eisenpfanne dauert vier bis acht Monate; sie werden selten abgenutzt, sondern springen vielmehr an den Stellen, wo sich dicke Krusten angesetzt haben, zuweilen auch ohne sichtbare Ursache, vermutlich infolge von Gußfehlern. [Neuerdings soll Hartguß sich sehr bewährt haben.] Kleine Löcher, die manchmal am Einlaß entstehen, lassen sich durch Wasserglasmischung verstopfen.

Das Dampfrohr *c* führt zu einem Platin- und Bleikondensator. Es mußte früher mit einem dicken Asbestbelag vor Abkühlung geschützt werden, um nicht sehr schnell zerfressen zu werden; aber später ist es gelungen, eine Gußeisenmischung zu finden, welche auch ohne Wärmeschutz fast unendlich lange hält [vermutlich Hartguß].

Während der Arbeit entsteht am Boden ein hauptsächlich aus Ferrisulfat bestehender Absatz, der alle 14 Tage entfernt wird. Man entleert die Pfanne, nimmt den Deckel ab, verschließt den Abzug *f*, füllt sie mit Wasser und bringt dies zum Kochen, worauf man die Krusten, die zuweilen 13 mm dick werden, mit dem Meißel losstemmt. Solche Krusten verringern natürlich die Heizkraft bedeutend. In dem ersten Kanale, in den die frische Säure eintritt, findet sich nicht viel Absatz; vielmehr wird das Eisen hier etwas angegriffen und das daraus entstehende, zugleich mit dem infolge der Mitverwendung von Abfallsäure (s. unten) massenhaft aus den Kammern kommende Eisensulfat lagert sich in dem zweiten und dritten Kanale als Krusten ab. Ein wenig wird immer als Schlamm während der Arbeit fortgeführt, bleibt aber in dem Kasten *h* zurück.

Die mit dem Eisenpfannensystem gemachte Säure enthält merkwürdigerweise weniger Eisen, als die früher in derselben Fabrik in Platin auf 96 Proz. konzentrierte Säure. Dies liegt jedenfalls daran, daß man in dem Eisenapparat viel stärkere Säure als früher macht, nämlich 97 bis 98 Proz., wobei dann das Ferrisulfat herauskristallisiert. Man kann übrigens darin ganz gut 95proz. Säure ohne allzu starken Angriff auf das Eisen machen, selbst 94proz., doch hat man dies nicht lange genug durchgeführt, um ein sicheres Urteil zu haben.

In bezug auf Brennstoffverbrauch ist das Eisen nicht so vorteilhaft wie Platin, da die Hitze durch die dünnen Platinbleche viel besser hindurchgeht. Als man nur Platinapparate hatte, brauchte man zur Erzeugung von 96proz. Säure, einschließlich des Kammerdampfes, 22 Proz. der Säure an Kohlen oder eine gleichwertige Menge Erdöl; jetzt macht man mit dem Eisenplatinapparate allerdings 97proz. Säure, braucht aber 28 bis 30 Proz. der Säure an Kohlen oder die gleichwertige Menge von Erdöl.

In derselben Fabrik wird auch eine große Menge Nitroglycerin-Abfallsäure behandelt, aus der nach dem Denitrieren durch Dampf eine Schwefelsäure von 53° Bé entsteht, die man früher in besonderen Bleipfannen mit Oberfeuer und dann in einem der beschriebenen Eisenplatinsysteme konzentrierte. Da aber die bei der Nitroglycerinfabrikation angewendete Milchsäure in den eisenblechenen Glycerintrommeln hin und her transportiert wird, und demnach die Abfallsäure sehr stark eisenhaltig wird und sehr viele Krusten absetzt, so läßt man die denitrierte Säure jetzt in die Schwefelsäurekammern laufen, wo ein großer Teil des Schlammes schon zum Absetzen kommt. Dann erst kommt die Kammersäure in den beschriebenen Apparat. Eine solche Säure ließe sich unmöglich in Platinapparaten allein zu einer hohen Konzentration bringen, eben wegen der Krusten. Nach der erklärten Behandlung aber ist sie vollkommen genügend rein zur Fabrikation von Nitroglycerin.

F. Benker in Clichy bei Paris richtet eine Konzentration von Schwefelsäure ganz in Gußeisen ein, wie sie seit 20 Jahren in den Affinerieanstalten eines der größten Bankhäuser zur Fabrikation von 66 gräd. Säure aus solcher von 61 bis 62° Bé angewendet wird. Dazu dienen Gußeisenkessel von 250 Liter

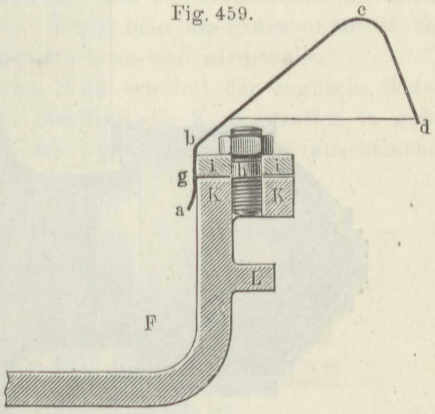
Inhalt, augenscheinlich aus einer ganz besonderen Mischung, da die immer von derselben Firma gelieferten Kessel im Durchschnitt 13 Monate halten. Übrigens besteht der Abzugshelm für die Säuredämpfe und der Heber für die starke Säure aus Platin. Benker hat die Einrichtung gemacht, die (augenscheinlich zum Vorteil der Sache) nicht ganz so weit wie dort geht, indem nämlich die Konzentration der Säure bis 63° Bé nicht in Eisen, sondern in terassenförmig auf einem Sandbade aufgestellten Porzellan- oder Steingutschalen vorgenommen wird (vgl. Négriers System, S. 1098). Dieser Teil des Apparates ist vollständig von Volvicsteinen eingeschlossen und nie der Abkühlung ausgesetzt, so daß die Schalen, da eben die Säure hier nur auf 63° Bé kommt, wenig oder gar keinen Bruch erleiden. Ein ganz ähnlicher, nur etwas vergrößerter Raum wird angewendet, um Abgangssäuren von der Fabrikation von Nitrozellulose usw. zu denitrieren; nur ist dann zwischen dem Denitrierapparate und dem Kondensationsapparate für Salpetersäure ein weiterer Apparat eingeschaltet, in dem die Nitriersäure durch anderweitig abgehende Wasserdämpfe soweit abgeschwächt wird, daß in den Schalen die Denitrierung durch Hitze allein stattfinden kann; man erhält hier Salpetersäure von 40° Bé, die man im gleichen Apparate durch ein zweites Durchpassieren auf 45 bis 48° bringen kann. Die weitere Konzentration der auf 63° Bé gebrachten Säure bis 66° Bé findet dann in dem oben erwähnten Gußeisenkessel statt, dessen Oberteil vor dem Angriffe der Säuredämpfe durch eine spezielle Einrichtung geschützt ist; die hier abgehende Wärme genügt aber nur zur Denitrierung, nicht zur Konzentration von Kammersäure, die durch besondere Feuerung geschehen muß.

Scheurer-Kestner[1]) beschreibt ausführlich die nach ihm zuerst von Adams angewendete, dann auch in Thann durchgeführte Verbindung eines Platin- und eines Eisenkessels. Adams scheint einen ganz aus Platin bestehenden Kessel anzuwenden, in dem die Säure auf 92,5 Proz. kommt, worauf sie in einem gußeisernen Kessel auf 98 Proz. gebracht wird. Ein solcher Eisenkessel kostet 500 ℳ und dauert durchschnittlich vier Monate. In Thann wendete man eine Platinschale mit gekühlter Bleiglocke nach dem Systeme von Faure und Keßler (S. 1127 ff.) an, auf welche eine Gußeisenschale, ebenfalls mit einer solchen Bleiglocke bedeckt, folgt. Große Schwierigkeit bot allerdings die Konstruktion der hydraulischen Verbindung, die in der in Fig. 459 gezeigten Art überwunden wurde. Die gußeiserne Schale F ruht mittels des Flansches L auf dem Mauerwerk, so daß die ganze inwendig von Säure berührte Eisenfläche außen von der Flamme umgeben ist. Das Platinblech $abcd$ hat die gewöhnliche Form des Keßlerschen hydraulischen Verschlusses, aber es ist daran noch ein Platinring gh angelötet, der zwischen dem Flansch K des Eisenkessels und dem Eisenringe ii eingeklemmt ist. Die Fuge wird durch einen Kitt aus Asbest oder Gips oder Pfeifenton gedichtet und durch Schraubenbolzen gesichert. Der Teil ag des Platinbleches dient als Schutzrinne, um die von oben herabfallenden Tropfen von schwacher Säure daran zu hindern, das Eisen anzugreifen. Die erste so eingerichtete Eisenpfanne konzentrierte 141 t Säure auf 93 bis 96 Proz. und gab dabei 10 g Eisen an je 100 kg Säure ab. Die vier nächsten Pfannen lieferten 496 t Säure von 96 Proz. und gaben auf je 100 kg der Säure 12,7 g Eisen ab,

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, S. 348.

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

Fig. 459.



Sämtlichen bisher bemerkten Übelständen will Scheurer-Kestner durch eine eigentümliche Kombination einer gußeisernen Schale mit einem Platinhelme abhelfen (D. R.-P. Nr. 61331; vgl. auch Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1892, S. 320). Wie schon früher erwähnt (S. 1142), eignet sich Gußeisen nicht gut für Konzentrationen unter 95 Proz.; darüber aber tritt wieder der Übelstand ein, daß die wassergekühlten Bleihelme nicht mehr standhalten. Scheurer-Kestner wendet nun die in Fig. 460 gezeigte Konstruktion an, bei der genau in derselben Art, wie in Fig. 459 gezeigt, eine gußeiserne Schale mit einem Platinbleche so verbunden ist, daß der obere Teil der Eisenschale durch eine Platintraufe *a* vor dem Angriffe durch herabtropfende schwache Säure geschützt ist, während ein rechtwinkelig angelöteter Platinring *b*, der zwischen dem Kesselflansch *c* und dem Eisenring *d* eingeklemmt ist, eine gute Dichtung gibt. Das Platin setzt sich aber in diesem Falle oben, bei *e* in einen wirklichen, wie bei den gewöhnlichen Platinblasen konstruierten Helm fort. Die Eisenpfanne wurde anfangs mit Zwischenwänden behufs Zirkulation der Säure gegossen, um der bei den Platinpfannen dadurch erreichten Vorteile einer Ersparnis an Kohlen und vermehrten Produktion an Säure teilhaft zu werden; dies muß aber aufgegeben werden, da die Zwischenwände, namentlich deren obere, von den Dämpfen bespülte Teile zu schnell zerstört wurden. Die Eisenpfanne muß in allen ihren Teilen vom Feuer bespült werden (vgl. Fig. 461 a. f. S.). Um Säure bis zur höchsten Konzentration (nach Scheurer-Kestner 97,5 Proz.) zu bringen, nimmt man am besten zwei Faure-Keßlersche Platinpfannen mit Bleihelm, gefolgt von einer der eben beschriebenen Eisenpfannen mit Platinhelm; das Feuer geht in derselben Richtung wie die Säure, also erst unter die obere Platinschale *A*, geht dann unter die untere Platin *B*, zuletzt unter die Eisenschale *C*, wie es Fig. 461 zeigt.

Fig. 460.

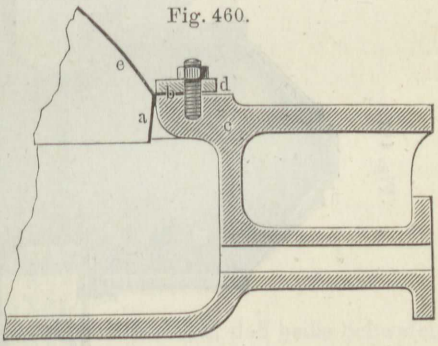
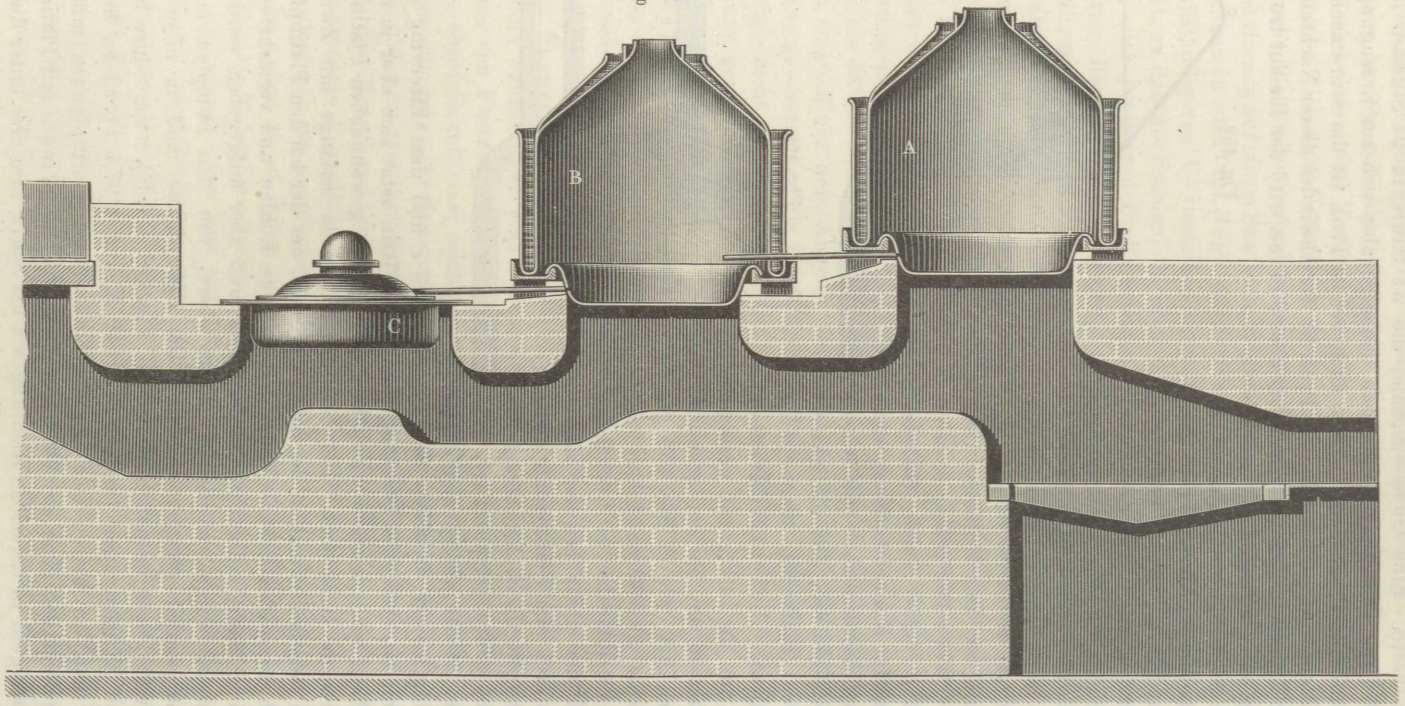


Fig. 461.

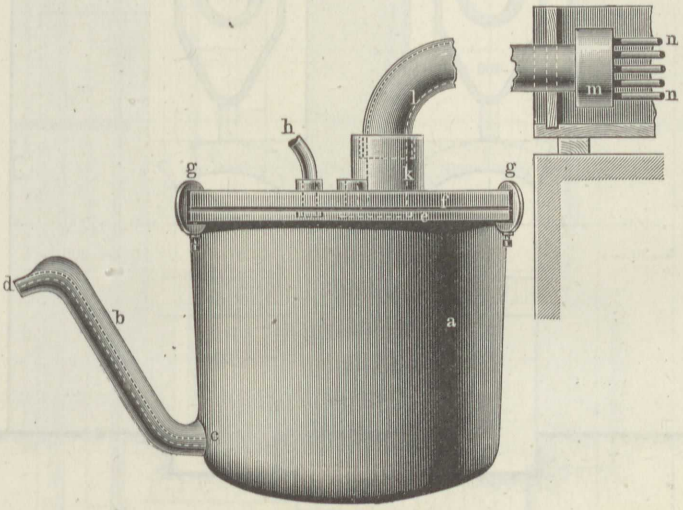


Die Eisenschale wiegt 230 kg; das Platingewicht für den Helm ist 8 bis 8,5 kg; dazu eine oder zwei Platinschalen à 9 kg und Verbindungsröhren 2 kg, während man das Platin der letzten Konzentrationsschale (28 kg) durch Eisen ersetzt, also diesen Betrag fast ganz erspart.

Näheres im Patent[1]). Nach Hasenclever[2]) beträgt das Platingewicht für einen solchen Apparat, der in 24 Stunden 4500 kg Säure von 95 Proz. liefert, 18,8 kg; das Gußeisen wiegt 250 kg. Der Platinverbrauch ist unter 0,15 g pro Tonne konzentrierter Säure. Wenn man die Säure unter 95 bis 96 Proz. hält, so greift sie das Gußeisen stark an und wird trübe.

Im 28. Report on Alkali etc. Works, S. 55 erwähnt der englische Sodainspektor ein Verfahren von Graham, bei dem die Konzentration in gußeisernen Schalen in kontinuierlicher Weise vorgenommen wird (anscheinend

Fig. 462.



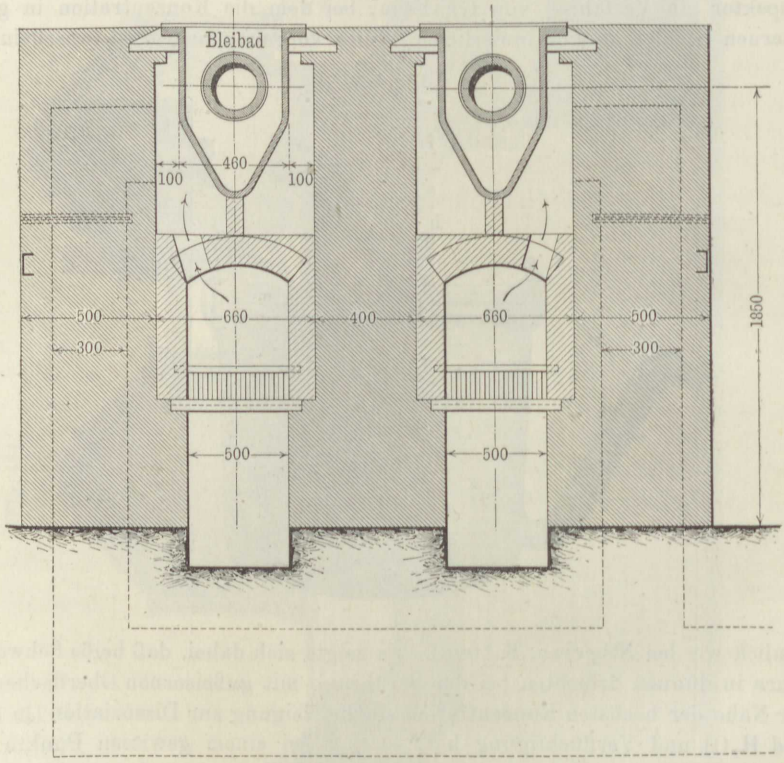
ähnlich wie bei Négrier, S. 1098). Es zeigte sich dabei, daß heiße Schwefelsäure in dünnen Schichten bei der Berührung mit gußeisernen Oberflächen in der Nähe der höchsten Konzentration starke Neigung zur Dissoziation (in SO_3 und H_2O) und Verflüchtigung hat, so daß bei einem gewissen Punkte die Säure um so weniger H_2SO_4 zeigt, je länger und intensiver sie erhitzt worden ist. Diese Dissoziation hängt aber jedenfalls nicht mit der Dünnheit der Schicht, sondern mit der Berührung mit dem im Verhältnis zu den dünnen Platinblasen sehr hoch erhitzten Eisen zusammen. Wenn einmal die Dissoziation in SO_3 und H_2O eingetreten ist, so ist die Wiedervereinigung dieser Körper zu H_2SO_4 nicht ganz leicht irgend vollständig zu erreichen, außer durch längere und innige Berührung. [Aus dieser, übrigens nicht neuen, Beobachtung ergibt sich, warum es vorteilhaft ist, bei stufenweise angeordneten Apparaten die Flamme nicht im Gegenstrome zur Säure, sondern in derselben Richtung gehen zu lassen, trotz der scheinbar rationellen Art der Flammenführung; vgl. S. 1069 und 1125 bis 1126. In derartigen flachen Schalen kann man die Säure nicht gut über 92 bis 93 Proz. H_2SO_4 bringen, während

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 213. — [2]) Chem. Ind. 1892, S. 70.

man in tieferen Gußeisenkesseln höhere Konzentrationen erreichen kann und solche Kessel so billig sind, daß es nicht darauf ankommt, daß sie allerdings nur eine Lebensdauer von einem bis zwei Jahren haben.]

Die Clayton Aniline Co. (D. R.-P. Nr. 123609; Engl. Pat. 11544, 1898) verwendet Gußeisenkessel in der Art, daß die verdünnte Säure in die Mitte der Oberfläche von konzentrierter Säure (nicht unter 90 bis 93 Proz. H_2SO_4) einlaufen gelassen wird, wobei man stets unten so viel konzentrierte Säure abzieht, daß das Niveau konstant bleibt. Wir sehen dies aus Fig. 462 (a. v. S.), wo der Kessel *a* ein Abzugsrohr *b* besitzt, das nahe am Boden bei *c* abgeht und bei *d* die

Fig. 463.



Säure auf passender Höhe abgibt. Auf dem Flansche ist der Deckel *f* durch Schraubenklemmen *gg* und passenden Kitt befestigt. Durch den Hals *h* wird die frische Säure eingeführt; durch Hals *k* und Rohr *l* entweichen die Dämpfe, die in der Kammer *m* und den Kühlröhren *nn* kondensiert werden. In einem anderen Tubulus ist ein Thermometer angebracht. Man beginnt damit, den Kessel *a* mit Säure von 90 bis 93 Proz. zu füllen, die man zum Kochen bringt, worauf man verdünnte Säure einlaufen läßt, in dem Grade, daß das Niveau vermittelst Auslaufens bei *d* immer konstant bleibt, während die Dämpfe bei *l* entweichen. [Ein ganz ähnliches Verfahren ist schon 1882 in dem amerikanischen Patente von Gridley, Nr. 265495, beschrieben.] Zur Kondensation der Säuredämpfe verwendet dieselbe Firma nach dem von ihr zusammen mit Dreyfus genommenen Engl. Pat. 788, 1892, einen mit verdünnter Säure berieselten Apparat nach Art des Keßlerschen Rekuperators (s. später).

G. Krell in Küsten-Bruchhausen (D. R.-P. Nr. 83540 und 108532) nimmt die Konzentration in einem Gußeisenrohre vor, daß in einem Bade von geschmolzenem Blei völlig eingetaucht ist. Um die Stellen, wo das Rohr in das Bleibad ein- und austritt, zu dichten, wird dort eine Wasserkühlung an-

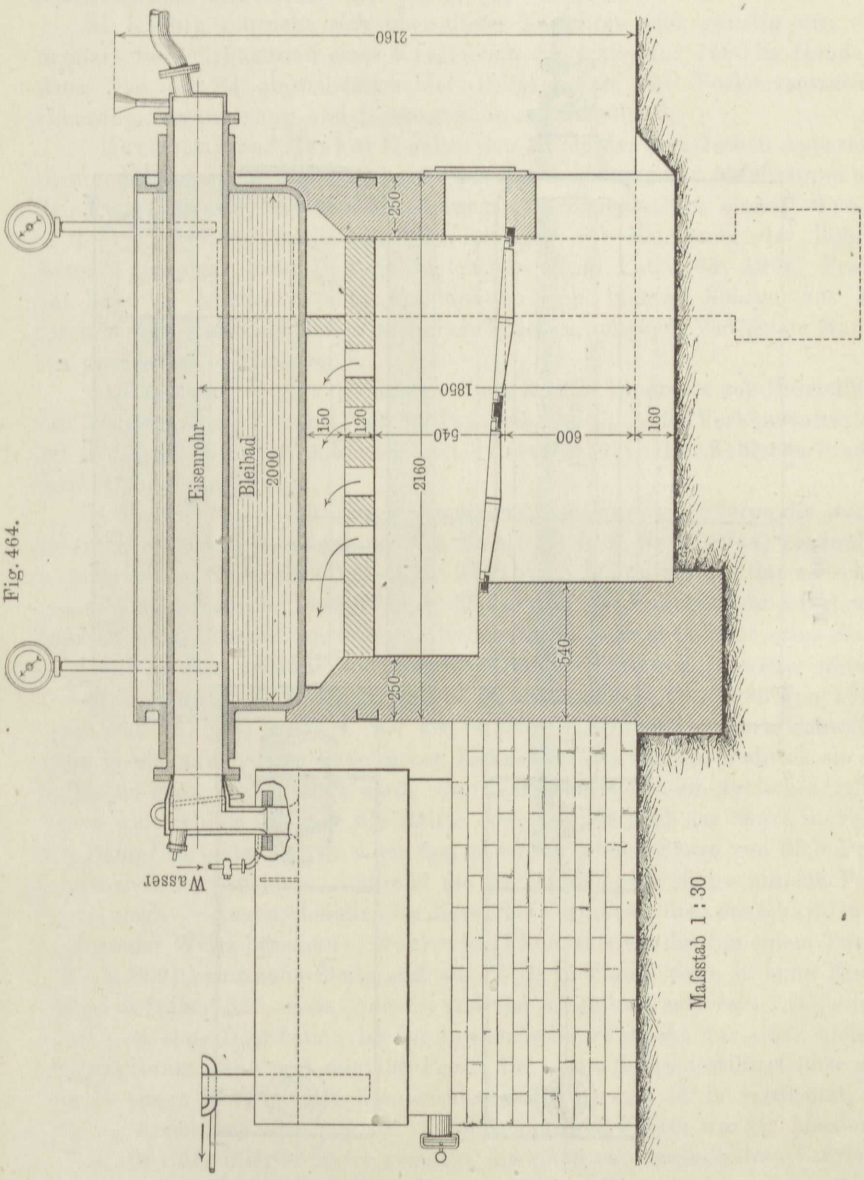


Fig. 464.

gebracht, die das Blei zum Erstarren bringt und es dadurch gegenüber dem im Inneren befindlichen Blei dicht hält. Dieses System ist in den mir von Herrn Krell gütigst zur Verfügung gestellten Zeichnungen, Fig. 463 bis 465, deutlich gezeigt. Ein solches Eisenrohr, das 80 bis 90 ℳ kostet, leistet 300 bis 500 t 92- bis 93 proz. Säure, je nach der Konzentration der Einlaufsäure. Der Verschleiß der gekühlten Bleiteile ist sehr gering. Der kontinuierliche

Betrieb mit einer Leistung bis zu 15 t in Tag- und Nachtschicht braucht nur eine Arbeitskraft. Für Auswechselung eines Rohres genügen sechs Stunden. Die Reinigung des Rohres läßt sich größtenteils ohne Störung des Betriebes besorgen; nur alle ein bis drei Wochen, je nach der Art der Ausscheidungen,

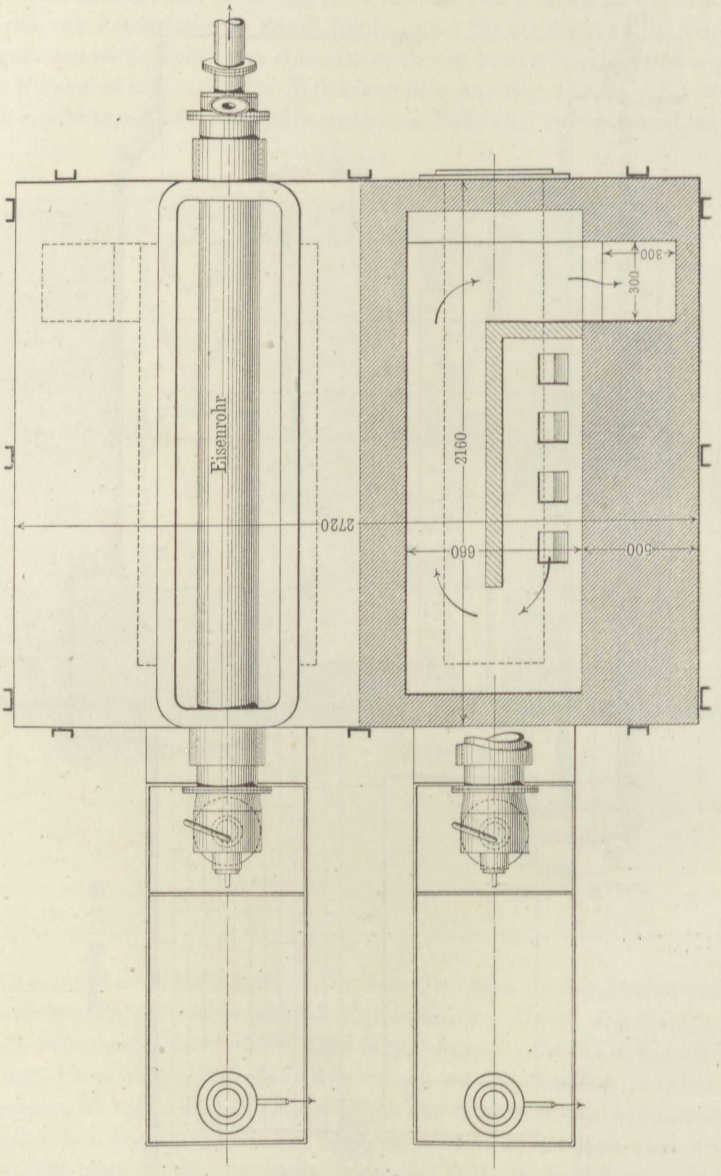


Fig. 465.

ist eine größere Reinigung erforderlich, die eine halbe Schicht Stillstand verursacht. Ein Apparat von 5 t Tagesleistung braucht 12 qm Grundfläche für Ofen und Kühlvorrichtungen und kostet ohne Gebäude, Rohrleitungen und Bleifüllung 3000 ℳ, wozu für Lizenz und alle Anleitungen noch 5000 ℳ kommen. Das System eignet sich sehr gut zur Konzentration von Gloversäure auf 92 bis 93 Proz., aber auch für 97 Proz., wobei zwei Eisenrohre

mit 5000 ℳ Anlagekosten in Anwendung kommen. Auch für Abfallsäuren ist es sehr gut; diese klären sich nach mehreren Tagen, behalten aber je nach Ursprung der Säure eine mehr oder weniger gelbe Farbe. 1902 waren solche Apparate seit zwei Jahren im Betrieb in Bruchhausen selbst, dann in Ehrenfeld, Einergraben, Elberfeld und Szodula (Polen).

M. Liebig[1]) spricht sich über dieses Verfahren sehr günstig aus. Er beziffert die Anlagekosten eines Krellschen Apparates für 7500 kg Handelssäure von 66° Bé einschließlich der Hilfsapparate für Vorkonzentration, Feuerung, Verankerung und Lizenzgebühr auf 10000 ℳ.

Hartmann und Benker[2]) geben den Erfolg des Krellschen Apparates zu und bemerken, daß er sich besser zur Regenerierung der Abfallsäuren aus Reinigungsprozessen als zur Herstellung von Handelssäure eigne. Krells D. R.-P. Nr. 166557 beschreibt Vorrichtungen zur Reinigung der Röhren seines Apparates. Sein D. R.-P. Nr. 176944 (Engl. Pat. 4063, 1906; Franz. Pat. 363604) beschreibt eine Kombination von inneren Röhren aus abgeschrecktem weißen Gußeisen in kurzen Stücken, umgeben von einem Mantel aus gewöhnlichem Gußeisen.

Stolzenwald[3]) gibt die Kosten eines Krell-Apparates zur Herstellung von 5 t Säure von 97 bis 98 Proz. im Tage, einschließlich der Vorkonzentration, auf 15000 bis 16000 ℳ an, einschließlich Patentgebühr. Der Kohlenverbrauch beträgt $1^1/_2$ t am Tage.

S. Barth[4]) empfiehlt zum Konzentrieren von unreinen Säuren die weiter unten beschriebene Konstruktion von Krell (D. R.-P. Nr. 176944) gegenüber derjenigen von Strzoda (D. R.-P. Nr. 272158, S. 1171), bei der das zwischen Innen- und Außenrohr festgebrannte Eisensulfat als Isolierschicht wirkt und dadurch einen höheren Aufwand an Heizmaterial bedingt[5]). Für reine Säure empfiehlt er den Apparat von Keßler-Düron-Gaillard (s. weiter unten).

Herreshoff, H. Nichols und G. Nichols (Engl. Pat. 1998 von 1887; Amer. Pat. 357528) lassen vorher auf 86 proz. H_2SO_4 konzentrierte Schwefelsäure in einem geheizten gußeisernen Zickzackkanale fließen, wodurch sie auf 95 bis 96 Proz. konzentriert wird. Von hier fließt sie in ein ähnliches Gefäß, das so weit erhitzt ist, daß die Hälfte oder zwei Drittel der Säure in Form von Dampf fortgeht und zu einer fast chemisch reinen Säure von 93,5 Proz. kondensiert werden kann, während die zurückbleibende Säure nun 98 Proz. H_2SO_4 zeigt. — Augenscheinlich ist dieses das Verfahren, über das Chandler[6]) in folgender Weise berichtet: Herreshoff konzentriert die von einem Turme (oben S. 882) kommende Säure erst auf 65 Bé in Platin, dann in einer Eisenpfanne auf über 66°; diese Säure ist frei von Arsen und sehr rein. Die durch die Blasen ohne Destillation hindurchgehende Säure macht nur einen kleinen Teil des Ganzen aus und zeigt 98 Proz.; die meiste Säure destilliert über und wird in einem Liebigschen Kondensator auf Säure von 66° Bé verdichtet, die frei von Arsen und sehr rein ist. In einer einzigen Fabrik wurden hierdurch täglich 100 t destillierter Säure gemacht, die einen sehr vorteilhaften Vergleich mit Säure aus Rohschwefel aushält. [In diesem Vortrage sagt Chandler, daß ich behaupte, daß die von Herreshoff für eine Blase beanspruchten Vorteile unmöglich seien. Dies ist ein Irrtum, ich habe nie so etwas gesagt,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 184. — [2]) Ebend. 1906, S. 565. — [3]) Ebend. 1910, S. 1977. — [4]) Ebend. 1914, I, S. 536. — [5]) Ebend., S. 455. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 269.

und ich höre von einer unbedingt zuverlässigen Seite, daß das oben beschriebene Verfahren noch immer mit Erfolg betrieben wird.]

Die Galizische Karpathen-Petroleum A.-G., Bergheim, Max Garvey und A. Gellen (D. R.-P. Nr. 271625; Gellens Österr. Pat. 60565) konzentrieren Schwefelsäure in Gußeisenapparaten, unter Vorkonzentration der dünnen Säure durch die bei der weiteren Konzentration entweichenden Dämpfe. Der Vorkonzentrator wird von außen durch heiße Gase erhitzt, um die Kondensation von schwacher Säure, die das Eisen angreifen würde, zu verhüten. Ein hierzu tauglicher Apparat wird in der Patentschrift gezeigt.

Nach dem Engl. Pat. 2839, 1879, von Hartmann soll man die Schwefelsäure mit Eisensalzen sättigen, die während der Konzentration sich wieder abscheiden und die inzwischen das Eisen der Pfanne selbst vor Angriff durch die Säure schützen sollen.

Das folgende Verfahren bezweckt eine Verbindung der Konzentration der Säure mit ihrer Reinigung von Eisen und Arsen. Menzies (Engl. Pat. 3230, 1883) behauptet, daß höchst konzentrierte Schwefelsäure nur Spuren von Eisen und Arsen gelöst halten kann, wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist. Um also etwa vorhandene As_2O_3 zu As_2O_5 zu oxydieren, setzt er Salpetersäure zu und kocht die Säure in einer Gußeisenretorte, deren Boden nicht vom Feuer berührt ist, bis die überdestillierende Säure etwa 60 Bé stark ist. Nun zieht man das Feuer aus, läßt die Säure absitzen und zieht $^2/_3$ oder $^3/_4$ der klaren Säure ab. Diese sei farblos, frei von Eisen und Arsen und 3 bis 4 Proz. stärker als gewöhnliche 66grädige Säure. In die in der Retorte zurückgebliebene Säure läßt man frische, mit Salpetersäure behandelte in der Art laufen, daß die Stärke nie unter diejenige fällt, bei welcher das Eisen angegriffen wird. — Nach dem 41. Report etc., S. 134 war ein solcher Apparat in einer Fabrik eingerichtet worden, wo er zu fortwährenden Beschwerden über das Ausbringen und das Entweichen von Säuredämpfen Veranlassung gab. Jedenfalls müßte die Kondensationseinrichtung erheblich verbessert werden, um derartige Belästigungen zu vermeiden. Nach den in den englischen amtlichen Berichten für 1883 (20. Report on the Alkali Acts, S. 45) gegebenen Analysen soll die konzentrierte Säure nur erhalten: 0,006 bis 0,022 Proz. Fe, 0,013 bis 0,015 Proz. As, 0,011 bis 0,024 Proz. N_2O_3. Der am Boden der Retorte abgesetzte Niederschlag enthalte 50 SO_3, 20 As_2O_5, 28,2 Fe_2O_3, 1,8 Unlösliches usw. (Gerade aus diesen Analysen ergibt es sich, daß die Abscheidung des Arsens durch dieses Verfahren keineswegs vollständig ist. Menzies glaubt, daß Säure von 58° Bé auch in der Hitze nicht auf Gußeisen wirke; aber dies ist ein großer Irrtum, und in der Praxis muß sich sehr viel Eisen aufgelöst haben, welches natürlich in einem späteren Stadium des Prozesses wieder als wasserfreies Ferrisulfat ausfiel).

Fisher, Hall & Moore (Engl. Pat. 27376, 1898) lassen die Säure durch ein langes Gußeisenrohr laufen, das von außen geheizt ist, und erreichen dadurch kontinuierliche Arbeit.

P. Kestner (D. R.-P. Nr. 121339) konzentriert und hebt Schwefelsäure zu gleicher Zeit, indem er sie in einem Rohre erhitzt, in dem die aufsteigenden Gasblasen die Säure im senkrechten Teile des Rohres in die Höhe treiben.

Diejenigen Apparate, bei denen Gußeisengefäße mit Benutzung des Vakuums zur Konzentration der Schwefelsäure angewendet werden, werden weiter unten beschrieben.

Mackenzie (Engl. Pat. 26278, 1904; Chem. Trade Journ. 1905, **36**, 160) läßt Säure vom Vol.-Gew. 1,55 durch eine Bleischlange laufen, die durch die Abzugsgase aus einem tiefer stehenden, mit Ziegeln gefüllten Turme erhitzt werden, worin das Volumgewicht der Säure auf 1,775 bis 1,80 gebracht wird durch direkte Berührung mit heißen Feuergasen, die von dem Gußeisenkessel kommen, wo die Konzentration zu Ende geführt wird. In diesem Kessel wird heiße Luft, erhalten in einer mit Gußeisenröhren gefüllten Kammer, durchgeblasen, während der Kessel von außen durch die aus der Lufterhitzungskammer kommenden Feuergase geheizt wird. Die Temperatur in dem Gußeisenkessel braucht nicht höher als 270° zu sein, da das Durchblasen von heißer Luft durch Säure von dieser Temperatur genügt, um sie auf volle Stärke zu bringen. — Nach seinem Engl. Pat. 2389 von 1912[1]) verwendet er Field-Röhren aus Quarzglas („Tantiron", s. unten).

Ellison (Engl. Pat. 17760, 1902) konzentriert Schwefelsäure in einem geschlossenen Gußeisenkessel, in dem eine Röhre von säurebeständigem Material liegt, deren untere Öffnung ausgezackt ist. Die verdünnte Säure tritt in dieses Rohr ein und wird durch die Hitze der es umgebenden heißen Säure konzentriert, worauf sie unten durch die Auszackungen in die konzentrierte, sie umgebende Säure ausfließt. Eine Hauptsache bei dieser Erfindung ist es, daß nur konzentrierte Säure mit dem Gußeisen des Kessels in Berührung kommt.

Kestner (D. R.-P. Nr. 177304) konzentriert die Säure in senkrechten, von außen erhitzten Röhren, ohne Einführung von Luft oder Gasen in die Flüssigkeit, dadurch, daß diese in die Röhren unter einem Drucke eingepreßt wird, der nicht hinreicht, um sie bis an deren Oberende zu bringen, und sie zwingt, in dünnen Schichten entlang den inneren Rohrwänden durch die Bildung von Dämpfen aufzusteigen.

Derselbe Erfinder (Engl. Pat. 12502 von 1906) läßt zur Konzentration von Flüssigkeiten in heißen Röhren usw. ein gewisses Volum Wasserdampf oder andere Dämpfe eintreten, wodurch die Flüssigkeit gleichförmig über die ganze Oberfläche ausgebreitet wird.

Evers (D. R.-P. Nr. 176369) bringt eine kontinuierliche Konzentration der Säure durch zwei ineinander eingeschachtelte Rohrspiralen hervor, die auf dem Boden der Pfanne liegen und die von der Säure durchflossen werden. Die konzentrierte Säure fließt seitlich ab, nachdem sie ihre Hitze an die im Mittelpunkte des Gefäßes eingeführte verdünnte Säure abgegeben hat.

Stange (D. R.-P. Nr. 188901; Engl. Pat. 91 von 1907; Franz. Pat. 372326; Amer. Pat. 837592) konzentriert Schwefelsäure in konischen Gußeisenkesseln, deren Seiten von außen erhitzt werden, mittels heißer, über die Oberfläche der Säure geblasener Luft. Der Boden des Kessels wird gekühlt, so daß sich dort kein Absatz festbrennen kann, und besitzt eine Verbindung mit einer darunter liegenden Kühlkammer. In dem Kessel ist ein Steinzeuggefäß mit einer Öffnung im Boden aufgehängt, durch welche Öffnung die verdünnte Säure hindurchgehen muß, ehe sie in den Gußeisenkessel gelangen kann. Daher schwimmt die verdünnte, leichtere Säure auf der schon konzentrierten, die sich nicht mit der ersteren mischt, da sie durch die Kühlung des Kesselbodens am Sieden verhindert wird. Daher brennt auch der sich unvermeidlicherweise bei der Konzentration von Schwefelsäure in Gußeisengefäßen

[1]) Chem. Trade Journ. 1912, S. 459.

bildende Absatz nicht am Boden fest, sondern bleibt in Form eines Schlammes, den man leicht am Boden ablassen kann, ohne daß er den höher liegenden Auslaß für die konzentrierte Säure verstopfen könnte. Die entweichenden Dämpfe werden in einen Gloverturm geführt.

Proelss und Hall (Amer. Pat. 960702) verwenden einen Gußeisenkessel oder Flasche, oben mit einem Ringflansch versehen, von dem eine Röhre zu einem mit Füllmaterial ausgesetzen Behälter abgeht, durch den die schwache Säure auf ihrem Wege zu dem Kessel fließen muß. Wenn das Niveau der im Kessel siedenden Säure über den Flansch steigt, so fließt die, vom Boden her durch ein Rohr aufsteigende, stärkste Säure oben in einen zweiten Kessel über, wo die Säure in dünner Schicht über den Boden fließt und dadurch hoch konzentriert wird. Mit diesem Apparate soll man Säure von 98,2 Proz. in kontinuierlicher Arbeit machen können.

Friedrich[1]) empfiehlt diejenige Art von gußeisernen Konzentrationsapparaten, bei der Säure von 60° oder 50° Bé auf die Oberfläche einer großen Menge von siedender 60°-Säure läuft und die konzentrierte Säure vom Boden kontinuierlich durch einen Heber abgesogen wird. Ein festes, vom Boden ausgehendes Rohr mit Überlauf oben verstopft sich schnell durch Schlamm. Statt dessen empfiehlt er, den Boden des Gefäßes mit einem Säuredruckkessel zu verbinden, der als Schlammsammler dient. Später[2]) empfiehlt er, die aus dem Kessel entweichenden Dämpfe durch einen kleinen, wie ein Gloverturm gebauten Turm gehen zu lassen, der mit Kammersäure bis zu dem Grade gespeist wird, daß die oben herauskommenden Gase eine Temperatur von 100° zeigen.

Gellen (Österr. Pat. 60565) verwendet eine gußeiserne Schalenkaskade, über welche die Säure herabläuft, wobei sie den von einem Vorkonzentrator entweichenden heißen Säuregasen ausgesetzt ist.

Zenner (Österr. Pat. 66060) bringt die zur Endkonzentration bestimmten offenen Gefäße in einer von Feuergasen umspülten, aber von innen abgeschlossenen Muffel an.

Hartmann und Benker[3]) konstruieren neuerdings das oben S. 1147 beschriebene Benker-System aus einer Kombination von bleiernen und gußeisernen Gefäßen. Nach ihnen nimmt das Benker-System, obwohl es verschiedene damit konkurrierende gibt, einen dauernden Platz ein, da verschiedene wichtige Verbesserungen darin gemacht worden sind und es sich durch Billigkeit der Anlage und des Betriebes und sehr wenig Destillationssäure auszeichnet. Die zur Vorkonzentration dienenden acht Bleipfannen werden jetzt in zwei Reihen angeordnet und durch die Abgangshitze von den Kaskaden geheitzt. Diese Pfannen werden aus einer besonderen, säurebeständigen Art von Blei („Krell-Blei") angefertigt, das der von Lunge und Schmid (vgl. S. 358) beschriebenen plötzlichen Zerstörung nicht ausgesetzt ist, selbst beim Sieden von 98proz. Säure, d. h. bei Temperaturen von 320°, so daß man darin die Säure ohne erhebliche Abnutzung des Bleies auf 63° Bé bringen kann. Für die Kaskade selbst haben sie die Anwendung von Porzellanschalen aufgegeben, da diese ziemlich häufig sprangen; sie verwenden jetzt Gußeisenschalen, angefertigt aus dem sogenannten „Neutraleisen" von der Aktiengesellschaft für Bergbau und Eisenhüttenbetrieb in Kattowitz (Schlesien), welches das beste bis jetzt zur Verfügung der chemischen

[1]) Chem.-Ztg. 1909, S. 478. — [2]) Ebend., S. 634. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 395 ff.

Fabriken stehende säurebeständige Eisen ist. Diese Schalen werden jetzt 320 mm weit an der Oberkante und 165 mm tief gemacht; sie werden auf Schamotteringen (nicht, wie es bei den Porzellanschalen erforderlich war, in Schamotteschalen) eingesetzt und direkt gefeuert. Aus diesen Neutraleisenschalen kommt die Säure wasserklar heraus und kann von der in Platingefäßen

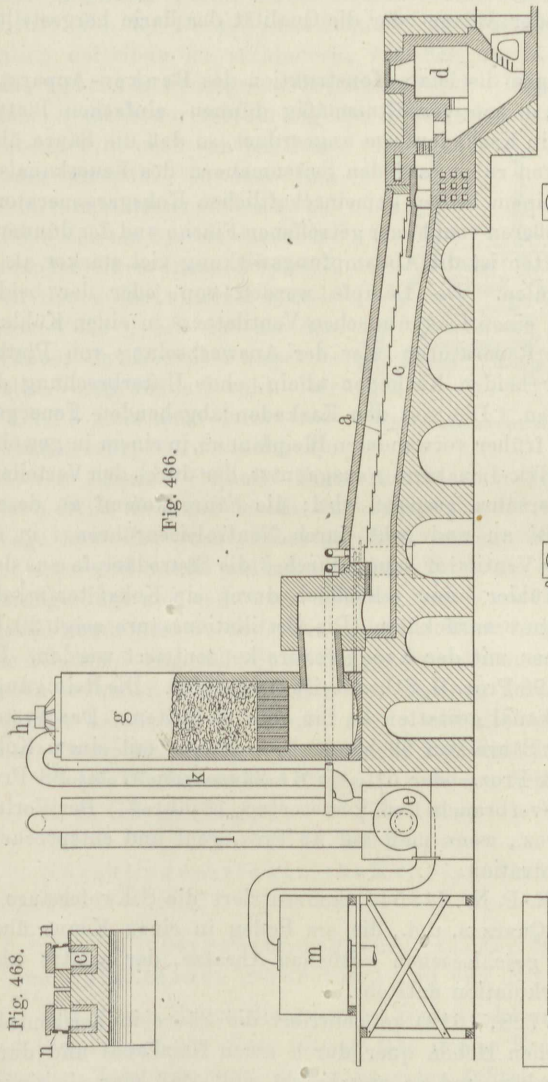


Fig. 466.

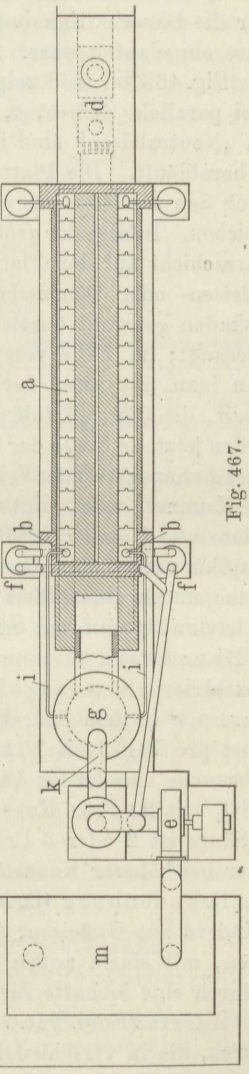


Fig. 467.

Fig. 468.

konzentrierten nicht unterschieden werden. Auch die Quarzglasschalen des Thermal Syndicate in Newcastle (s. oben S. 1104) haben sich gut gehalten. Vom Oktober 1907 bis Januar 1909 hat die Firma 1200 „Neutraleisen"-Schalen und 300 „Quarzglas"-Schalen geliefert, ohne darüber von ihren Abnehmern irgend welche Klagen zu vernehmen. (Das „Neutraleisen" hat sich auch für die Konzentration von Salpetersäure sehr gut bewährt.) Sie hat auch die Methode zur Heizung der Kaskaden durch die Einführung von

Treppenrosten erheblich verbessert und verschiedene andere Verbesserungen bei den Säurekühlern, dem Dache der Volvic-Kanäle usw. ausgeführt. Von den weit über 100 von ihr in allen Ländern ausgeführten Anlagen nach ihrem Systeme dienen etwa 20 zur Wiedergewinnung von reiner Säure aus den Abgangssäuren der Fabriken von Explosivstoffen, von Steinkohlenteerfarben, von Petroleumraffinerien usw., ohne daß auch nur eine einzige Klage über die Dauerhaftigkeit der Anlage oder die Qualität der darin hergestellten Säure eingelaufen wäre.

Fig. 466 bis 468 zeigen die letzte Konstruktion des Benker-Apparates. Zwei parallele Reihen, *a*, *a*, von verhältnismäßig dünnen, einfachen Platten von „Neutraleisen" sind in Kaskadenform angeordnet, so daß die Säure über sie herabläuft. Die Platten ruhen auf den Seitenmauern des Feuerkanals *c*, durch den die Gase aus einem beiden gemeinschaftlichen Koksgasgenerator *d* streichen. Infolge der größeren vom Feuer getroffenen Fläche und der dünneren Säureschicht auf den Platten ist die Abdampfungswirkung viel stärker als in Gußeisen- oder Quarzschalen. Die Dämpfe werden von jeder der beiden Kaskaden getrennt durch einen Kestnerschen Ventilator *e* in einen Kühler *f* abgesaugt; im Falle von Reparaturen oder der Auswechselung von Platten kann man mit jeder der beiden Kaskaden allein, ohne Unterbrechung der Arbeit, den Betrieb führen. Die von den Kaskaden abgehenden Feuergase werden jetzt, an Stelle der früher verwendeten Bleipfannen, in einem in gewöhnlicher Art ausgesetzten Volvic-Lavaturm *g* ausgenutzt, der durch den Verteiler *h* mit Kammer- oder Gloversäure gespeist wird; die Säure kommt an dessen Boden mit 61 oder 62° Bé an und geht durch Neutraleisenröhren *i* in die Hauptkonzentration. Der Ventilator saugt durch *k* die Säuredämpfe aus dem Turme durch einen Bleikühler *l* und schließlich durch ein Koksfilter *m*, das die letzten Spuren von Säure zurückhält. Die Destillationssäure zeigt 20 bis 35° Bé und kann zusammen mit der Kammersäure konzentriert werden. Die konzentrierte Säure zeigt 98 Proz. H_2SO_4 und ist wasserklar. Die Reinigungslöcher *n*, *n* in dem Säurekanal gestatten es, ihn rein zu halten. Das System liefert pro Tag 9 bis 10 t Säure von 92 bis 93 Proz. H_2SO_4 mit einem Koksverbrauche von 12 bis 14 Proz., oder $5^1/_2$ bis 6 t Säure von 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 mit 22 Proz. Koksverbrauch und kostet etwa 13000 ℳ. Der Verlust an Säure ist 2 oder 3 Proz., wenn man auf 93 Proz. geht und entsprechend höher bei höherer Konzentration.

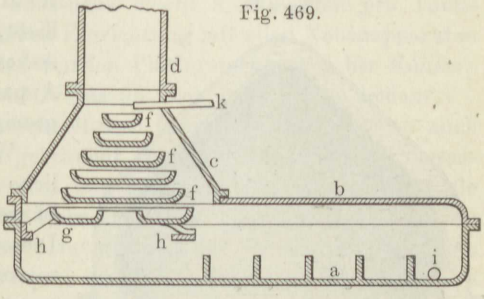
Brandenburg (D. R.-P. Nr. 243544) konzentriert die Schwefelsäure in Zylindern aus Gußeisen, Quarz u. dgl., die am Boden in einen Konus übergehen, mit einem außen geschlossenen seitlichen Ansatze, der erhitzt wird, wodurch eine lebhafte Zirkulation entsteht.

Harris (Engl. Pat. 7728, 1912) konzentriert die Säure in horizontalen Röhren, die in verschiedenen Höhen quer durch einen Heizkanal und durch dessen Wände hindurchgehen und so angebracht sind, daß man sie einzeln entfernen und ersetzen kann, ohne die anderen zu stören. Die Verbindungsröhren an den Enden der Horizontalröhren sind so gestaltet, daß die Säure die Röhren nicht ganz ausfüllt.

Brünler (D. R.-P. Nr. 283790) dampft Schwefelsäure kontinuierlich in verbleiten oder Steinzeugbehältern mittels eintauchender Flamme auf etwa 62° Bé ein und läßt sie dann in eiserne Behälter übertreten, in denen sie durch eine eintauchende Flamme weiter konzentriert wird.

Die Galizische Karpathen Aktiengesellschaft vorm. Bergheim u. Co. (D. R.-P. Nr. 271 625) verwendet den in Fig. 469 gezeigten Apparat zum Konzentrieren von Schwefelsäure. Der aus Gußeisen dargestellte Apparat besteht aus dem eigentlichen, mit direkter Feuerung und einem Auslauf *i* für die konzentrierte Säure versehenen Konzentrationskessel *a* von runder oder länglicher Form, einem Deckel *b* und einem Helm *c*, welch letzterer, ebenso wie der Deckel zum Schutze der Destillate und um eine Kondensation derselben zu verhindern, von den durch darüber angeordnete Kanäle ziehenden Feuergasen bestrichen wird. Das auf dem Helm *c* sitzende Rohr *d* dient zur Abführung der Destillationsdämpfe und wird an seinem unteren Teile noch von den Heizgasen umspült. In dem vom Helm *c* umschlossenen Raume befindet sich ein System von übereinander angeordneten Schalen *f*, von denen die unterste mittels ihrer Füße *g* auf den an den Wänden des Kessels *a* angeordneten Vorsprüngen *h* ruht. Der Deckel *b* kann auch derart ausgebildet sein, daß er selbst die unterste Schale *f* bildet. Diese ist mit einer zentralen Öffnung versehen, deren Rand niedriger ist als der äußere Schalenrand, damit die auf ihrem Wege über das ganze Schalensystem vorkonzentrierte Säure aus der Mitte der untersten Schale ablaufen kann. Es kann auch ein heißer Luftstrom durchgesaugt und es können mehrere hinter- oder nebeneinander eingesaugte Kessel kombiniert werden. Die schwache Säure läuft durch *R* auf die oberste der Schalen *f*. Sämtliche Säuredämpfe entweichen durch den Rohrstutzen *d* und gehen entweder in einen Kühler oder in einen Turm aus säurefreiem Material, der mit kalter Säure berieselt wird, und die zur Berieselung verwendete Säure, vermehrt um das kondensierte Destillat, in heißen Zustand versetzt.

Fig. 469.



Andere Verfahren zur Konzentration von Schwefelsäure:

H. E. Green (Engl. Pat. 27 209, 1910).

Girod (Engl. Pat. 17 158, 1911.

Norskhydro-elektrisk-Kvaelstoffaktieselskab (Franz. Pat. 459 092).

Wiedergewinnung von starker Schwefelsäure aus Abfallsäuren (Säureteer) und von Nitrierungsprozessen[1]).

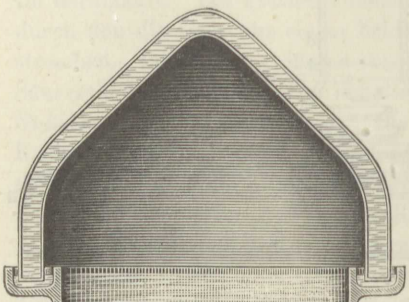
Für diesen Zweck dienen meist Gußeisenkessel, meist mit Vorschaltung von Bleipfannen, da diese Säuren fast immer Krusten ausscheiden, die zur schnellen Zerstörung von Platinapparaten führen. Die unvermeidliche Verunreinigung durch Eisen ist hier nicht wesentlich, da man die wiedergewonnene Säure doch von neuem zur Reinigung von Mineralölen usw. verwendet. Auf S. 914 ist hiervon schon die Rede gewesen.

Der Apparat (s. Fig. 470 a. f. S.) dient nach meiner Beobachtung in Amerika zur Konzentration der aus der Petroleumreinigungssäure regenerierten Säure.

[1]) Die Wiedergewinnung von Salpetersäure aus diesen Abfallsäuren ist schon früher (S. 218) beschrieben worden.

Man verdünnt die Reinigungssäure mit Wasser, worauf der meiste Teer sich abscheidet und abgeschöpft werden kann (schon 1869 von Fales in den Vereinigten Staaten als Nr. 97 182 patentiert). Die dünne Säure wird zunächst in Bleipfannen konzentriert, zuerst mit Unterfeuer, dann mit Oberfeuer, angeblich bis 64° nach dem amerikanischen Aräometer (S. 325 f.) erreicht [?]. Die letzte Konzentration erfolgt in Gußeisenpfannen mit Bleihüten. Die Pfannen, von denen je zwei terrassenförmig zusammen arbeiten, sind 0,6 × 1,2 m im Grundriß und 0,15 m tief. Der Rand ist als Rinne geformt und mit Blei gefüttert; in diesen hydraulischen Verschluß taucht ein dachförmiger, doppelwandiger Bleihut, durch welchen, wie bei Faure und Keßlers Apparat, Wasser beständig fließt. Alle Verbindungen sind mit Asbestkitt gemacht. Das Prinzip dieses Apparates ist in der Skizze Fig. 470 gezeigt.

Fig. 470.



Wedge[1]) beschreibt das gewöhnliche Verfahren zur Aufarbeitung von Säureteer aus Petroleumraffinerien. Dieser Teer enthält etwa 45 Proz. Öle, wovon der größte Teil durch Verdünnung der Masse auf 35° Bé abgeschieden und unter dem Namen „Säureöl" als Brennmaterial verwendet wird. Die davon getrennte schwache Säure enthält immer noch 1 bis 2 Proz. Öl. Sie wird in einer flachen, mit Hut versehenen Bleipfanne mittels einer geschlossenen Bleischlange auf 110° erhitzt, wobei sich ein wenig Schwefeldioxyd bildet, und kommt dann in eine Batterie von drei flachen Bleipfannen, 1,8 × 13,7 m Querschnitt und 0,3 m tief, mit Gewölben überdeckt und von oben gefeuert („schwache Säurepfannen"). Hier kommt sie auf 56° Bé und 166° C, wobei etwas SO_2 und SO_3 entweicht (die Gase zeigen 2,85 g SO_2 und 2,11 g SO_3 pro Kubikmeter), und geht nun in zwei Bleipfannen derselben Größe und schließlich in zwei Eisenkessel von 0,9 × 2,13 m Querschnitt und 0,23 m Tiefe. Die Bleipfannen sind ebenfalls mit Oberfeuerung versehen. Aus diesen „starken Säurepfannen" kommt die Säure mit 230° C und 66° Bé = 92½ Proz. H_2SO_4. Die Gase zeigten 66 g SO_2 und 11,3 g SO_3 pro Kubikmeter. Der Gesamtverlust betrug 25 Proz. der Säure, wovon der größte Teil (91 Proz. des Ganzen) während der Konzentration von 56 bis 66° Bé entsteht und allein 86 Proz. des Verlustes von der Einwirkung des Öles auf die Schwefelsäure herstammt. Infolge der Anwendung von Oberfeuer kann man das dabei entstehende Schwefeldioxyd nicht ausnutzen. Nach der Berechnung würde 1 Tl. der im Öle enthaltenen Kohlenwasserstoffe 20,88 Tle. Säure von 92½ Proz. zerstören.

Die Behandlung von Säureteer in eisernen Vakuumretorten wird später beschrieben werden.

Hartmann[2]) konzentriert Abfallsäuren von Nitrierungsprozessen bis zu 61° Bé in sechs Bleipfannen. Die Säure, die dann eine Temperatur von 145 bis 150° hat, geht darauf in einen kleinen eisernen Vorkessel mit Bleihut und Kamin zur Wegführung der (hier noch sehr wenig Schwefelsäure enthaltenden)

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 345. — [2]) Chem.-Ztg. 1899, S. 147.

Dämpfe. Hier kommt sie auf 180° C und 63,5 bis 64° Bé und läuft nun in zwei Gußeisenkessel mit Gußeisendeckel, der eine über dem anderen aufgestellt, aus denen sie mit 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 abläuft. Jeder dieser beiden Kessel hat seine eigene Feuerung, und die Abhitze dient zur Heizung der Bleipfannen. Zur Herstellung von $5^1/_2$ bis 6 t starker Säure in 24 Stunden wiegt der Vorkessel etwa 1200 kg, die beiden bedeckten Kessel mit Zubehör etwa 7500 kg. Der Kohlenverbrauch beträgt 20 Proz. Der kleine Kessel dauert drei bis vier Monate, der obere der großen Kessel sechs bis neun Monate, der untere zwölf Monate und darüber. Der Guß sollte aus hartem Metall und blasenfrei sein; die beiden großen Kessel müssen völlig vom Feuer umgeben sein. Der Verschleiß der Gußstücke macht 2 ℳ Kosten pro Tonne starker Säure. Die Kosten der ganzen Einrichtung mit allen Nebenapparaten betragen etwa 15000 ℳ. Natürlich würden Platinretorten bei der Konzentration von solchen Abfallsäuren auf 97 bis 98 Proz. ganz enorm leiden.

Benker hat seinen S. 1101 beschriebenen Porzellanschalenapparat auch für Regeneration von Abfallsäuren gebraucht, und zwar von der Petroleumraffinerie, sowie auch von Nitroglycerin und Nitrocellulose. Im ersten Falle verliert man etwa 40 Proz. bei der Operation; die Säure ist schwarz von ausgeschiedenem Graphit, gibt aber ein wasserhelles Petroleum. Bei den Nitriersäuren fällt die regenerierte Säure schwach gelblich aus, aber durchaus brauchbar für Wiederverwendung.

Ostreijko[1]) will durch Zusatz einer von ihm erfundenen Art von Kohle eine ganz farblose Säure aus Säureester gewinnen.

Friedland und Ljubobarski (Russ. Pat. 6631, aus Chem. Zeitschr. 2, 342) vermischen die Abfallsäure mit Wasser, nehmen den oben ausgeschiedenen Teer ab, lassen weiter abklären und elektrolysieren die auf 50° Bé gebrachte Säure unter Anwendung von Bleielektroden. Hierbei sollen die verunreinigenden kohligen Teilchen zu Kohlensäure oxydiert werden.

Fleischer (D. R.-P. Nr. 182246) bringt den Säureteer in poröse Steinzeuggefäße, die in Wasser gestellt werden; reine Schwefelsäure diffundiert durch das Steinzeug in das äußere Wasser und die teerigen Substanzen häufen sich in dem Inneren des Gefäßes bis zu einem Maximum an. Das Wasser in dem Außengefäße wird schließlich in Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,52 verwandelt.

Blacher und Sztencel (Amer. Pat. 956276) erhalten reine Säure aus dem Säureteer von Petroleumraffinerien, indem sie ihn in kochende konzentrierte Schwefelsäure einlaufen lassen, unter Einblasen von Luft und Kondensation der entweichenden Dämpfe (vgl. unten den Bericht von Wispek über die Patente der Steaua Romana Petroleum Company).

Stolzenwald (D. R.-P. Nr. 212000 und 213589; Österr. Pat. 42408; vgl. auch seine Angaben in Chem.-Ztg. 1908, S. 1017 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 493) leitet die Abfallsäuren irgend welchen Ursprungs, im rohen Zustande oder mit Wasser verdünnt oder vorgewärmt, unten in senkrechte, ringförmige Siederöhren, die oben für das Entweichen der Gase und den Ausfluß der konzentrierten Säure eingerichtet sind, und in denen die Temperatur von unten nach oben allmählich zunimmt. In dem unteren, weniger heißen Teile der Röhren scheiden sich die öligen Substanzen durch die Wirkung der Konzentration ab; in dem oberen heißeren Teile werden die Harze

[1]) Chem.-Ztg. Report. 1902, S. 360.

und Teere und ein Teil der Schwefelsäure zersetzt. Die Endprodukte sind Öle, Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Kohlenstoff. Der letztere wird von der Säure mit weggeführt und durch Ableiten oder Filtrieren von ihr getrennt. Die oben entweichenden vergasten Öle und das Schwefeldioxyd werden durch Abkühlung voneinander getrennt; das SO_2 kann man auf Schwefelsäure verarbeiten. Ehe man die Abfallsäure durch diesen Apparat gehen läßt, kann man sie, nach Behandlung mit Wasser und Vorwärmung, auf solche Temperatur bringen, daß die entweichenden Öle sich durch Abkühlung verdichten lassen, während die Harze und Teere sich auf der Oberfläche der Säure in Form eines festen Teiges ausscheiden und Säure von etwa 50° Bé zurücklassen.

Donath [1]) beschreibt das bekannte Verfahren zur Ausnutzung von Petroleumreinigungssäure durch Erhitzen auf etwa 300° mit stickstoffhaltigen Substanzen, wie Leder, Haare u. dgl.; durch Extraktion des Produktes mit Wasser erhält man in Lösung Ammoniumsulfat und einen Rückstand, den man zu Entfärbungszwecken oder zur Blutlaugensalzfabrikation verwenden kann.

Wispek [2]) bespricht die Verwertung der Abfallsäuren von der Petroleumraffinierung. Man muß zwei Klassen solcher „Säureteere" unterscheiden, nämlich erstens die bei der Raffinierung von Petroleumnaphta (Benzin) und Brennöl erhaltenen und zweitens die bei der Raffinierung von Schmieröl entstehenden. Bei der Raffinierung von Benzin oder Petroleum werden etwa 10 Proz. der Schwefelsäure zersetzt und 90 Proz. bleibt zurück, gemischt mit so viel organischer Substanz, daß aus je 100 Tle. frischer Säure von 66° Bé durch die Verwendung im Raffinierungsprozeß 125 bis 130 Tle. Abfallsäure von 50 bis 55° Bé entstehen. Wenn man diese mit Wasser auf etwa 35° Bé verdünnt, so scheiden sich die meisten organischen Substanzen, etwa 20 bis 25 Proz. der Abfallsäure, in Form eines schwarzen, widerwärtig riechenden Teeres von etwa 0,900 Vol.-Gew. ab, der hauptsächlich zwischen 100 und 200° siedet und aus etwa $^1/_3$ Neutralölen und $^2/_3$ Verbindungen von Säurecharakter besteht. Sämtliche Schwefelsäure scheidet sich am Boden in Form einer braunen, klaren, verdünnten Säure ab, die man nun konzentrieren muß. In der Abfallsäure von der Schmierölreinigung ist etwa 80 Proz. H_2SO_4; sie ist selbst in warmem Zustande eine dicke Flüssigkeit, aus der sich die harzigen Substanzen nicht leicht abscheiden. Diese Art Säureteer wird teilweise von Schwefelsäure durch Erhitzen in großen Gußeisenpfannen mittels Einblasen von Wasserdampf, zuweilen auch durch eine Kohlenfeuerung von unten, befreit, wobei die Säure ausgetrieben wird; die zurückbleibende teerige Substanz wird unter den Ölpfannen verbrannt. — Die Gewinnung von reiner 66grädiger Säure aus diesen Säureteeren war, trotz vieler Versuche in dieser Richtung, bis vor kurzem nicht gelungen; die gewonnene Säure war immer schwarz und hielt organische Substanzen zurück. Nach dem Verfahren von Pilat, Bolland und Selcer (Österr. Pat. 31595 von 1907) oder von Julius Fleischer (D. R.-P. Nr. 182246; s. S. 1163) kann man allerdings eine wasserhelle, verdünnte, von Teer freie Säure mittels Diffusion des Säureteeres in Wasser durch poröse Scheidewände gewinnen. Aber diese weiße, verdünnte Säure enthält alle organischen und Sulfosäuren, die sich bei der Konzen-

[1]) Chem.-Ztg. 1904, S. 1153. — [2]) „Petroleum", Juni 1911, S. 1045 ff.

tration zersetzen und die Säure wieder schwarz färben. Auch das Verfahren von Stolzenwald (oben S. 1163) scheint nach Wispek nicht erfolgreicher zu sein. Pfeifer und Fleischer (Österr. Pat. 43739 von 1910) behandeln den Säureteer mit Kieselsäureverbindungen, aber die so erhaltene gelbe Säure wird bei der Konzentration schwarz. Dasselbe tritt ein, wenn man die Säure durch Knochenkohle filtriert oder sie mit Salpetersäure erhitzt, und außerdem sind die Verfahren zu teuer. Die größte Anwendung hat das Verfahren von Hartmann und Benker (kontinuierliche Konzentration in Bleipfannen auf 60° Bé und dann in Kaskaden von Porzellanschalen auf 66° Bé; vgl. oben S. 1102) gefunden, aber nach Wispek ist dieses Verfahren recht beschwerlich; es wird viel SO_2 abgegeben und so viel kohlige und asphaltähnliche Substanzen werden ausgeschieden, daß die Überläufe sich verstopfen und man sie fortwährend durch Zerstörung dieser Krusten frei machen muß; auch ist die konzentrierte Säure sehr schwarz. — Aber durch das Verfahren der Steaua Romana Petroleum Company (Österr. Pat. 42293 von 1910; D. R.-P. Nr. 221613 und 224566; in den Vereinigten Staaten patentiert durch Blacher und Sztencel, vgl. oben S. 1163) wird 75 bis 80 Proz. der ursprünglich verwendeten Schwefelsäure in Form einer reinen, weißen Säure von 97 bis 98 Proz. wiedergewonnen. Dieses Verfahren wurde im Jahre 1907 von der genannten Firma zu Campina in Rumänien eingeführt, wo man 150 Zisternen Rohpetroleum à 10 t aufarbeitet und wo sie ihre eigene Schwefelsäure und rauchendes Vitriolit durch das Tentelewsche Kontaktverfahren (s. Kap. XI) darstellt. Man erhält dort täglich eine Waggonladung Säureteer. Das Verfahren besteht darin, daß man starke reine Schwefelsäure in einer Retorte zum Sieden erhitzt und kontinuierlich schwarze Säure einlaufen läßt, entweder im ursprünglichen Zustande oder so, wie sie aus Säureteer durch Verdünnung entsteht; gleichzeitig läßt man einen Luftstrom durchstreichen. Man reguliert den Zufluß der schwarzen Säure derart, daß die Temperatur in der Retorte immer auf derselben Höhe bleibt. Die entstehenden Dämpfe werden in Vorlagen gekühlt und liefern reine Schwefelsäure, die man im Bedarfsfalle dann weiter konzentriert. Der Prozeß geht kontinuierlich weiter und nur für den Anfang braucht man frische, reine Säure. In der Praxis mischt man 100 Vol. des flüssigen Säureteers von der Raffinierung von Benzin und Petroleum mit 50 Vol. Wasser in einem mechanischen Rührgefäß, wodurch man 20 bis 25 Vol. ölige Substanzen und 125 bis 130 Vol. verdünnte Schwefelsäure von 35 bis 40° Bé erhält. Die Öle werden zwei- oder dreimal mit Wasser gewaschen und dann zur Destillation und Konzentration der verdünnten reinen Säure verwendet; die sauren Waschwässer dienen zur Verdünnung von weiterem Säureteer. Die von den Ölen getrennte braune Säure wird zuerst in Bleipfannen auf 60° Bé mittels Abgangsfeuergasen abgedampft und dann in eine Retorte einlaufen gelassen, deren Boden aus einer Gußeisenschale besteht, während ihr Oberteil aus säurebeständigen Ziegeln, am besten aus Volviclava, hergestellt ist. Die Retorten fassen bis zu 8 cbm. Man beschickt sie mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure, die auf 300° erhitzt wird (eine Temperatur von dieser Höhe ist zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanzen erforderlich); durch ein in die Säure tauchendes Rohr wird ein Luftstrom eingeleitet. Reine Säure von 60° Bé destilliert über; die dabei weggehende Luft enthält viel CO_2, aber nur Spuren von SO_2. Man muß Sorge tragen, daß die Menge der ein-

gespeisten dunklen Säure gleich der der übergehenden Säure ist, so daß die Konzentration in der Retorte immer gleich bleibt. — In einer ähnlichen Retorte wird die überdestillierende Säure auf 97 bis 98 Proz. gebracht; die hier überdestillierende Säure von 40° Bé wird zusammen mit der 60 gräd. konzentriert. — Die, wie oben erwähnt, entstehenden 20 bis 25 Vol. öligen Substanzen genügen zur Erzeugung der Hitze für alle Destillations- und Konzentrationsoperationen. Der Prozeß geht Tag und Nacht weiter. Zur Aufarbeitung einer Waggonladung Säureteer pro Tag braucht man drei Mann bei Tage und zwei Mann bei Nacht, sowie einen Vorarbeiter, der sich auf Bleilötung versteht. Eine vollständige Anlage zur Verarbeitung einer Waggonladung Säureteer pro Tag kostet etwa 200 000 Kronen. — Eine derartige Anlage steht seit 1908 kontinuierlich im Betriebe zu Campina und weitere zwei Anlagen für je eine Wagenladung Säureteer pro Tag sollten sofort in Galizien in Betrieb gesetzt werden. — Man muß anerkennen, daß das Verfahren von Blacher und Sztencel die schwierige Aufgabe der Verarbeitung jenes lästigen Nebenproduktes vollständig gelöst hat.

Howl und Perry (Engl. Pat. 5830, 1914) gewinnen die Säure aus der zum Beizen von Eisen verwendeten durch Abdampfen auf 75 Proz., wodurch fast das ganze aufgelöste Eisensulfat in wasserfreier Form ausfällt.

J. B. Gray (Amer. Pat. 1 005 425) konzentriert die aus Säureteer erhaltene schwache Säure durch eine Batterie von miteinander kommunizierenden offenen Pfannen, gefolgt von einer ebenfalls kommunizierenden Batterie von Retorten, mit wassergekühltem Dampfraum und Kondensator. Die Pfannen und Retorten stehen auf demselben Niveau auf dem Ofen; die Flüssigkeit aus der letzten Pfanne ergießt sich in die erste Retorte.

C. I. Robinson (Amer. Pat. 1 014 520, übertragen an die Standard Oil Company) erhitzt den Säureteer in einer Retorte auf über 260°, wobei SO_2 und Kohlenwasserstoffdämpfe entweichen. Die weniger flüchtigen derselben werden in einem Kühler verdichtet und die flüchtigeren zusammen mit dem SO_2 durch einen Rohschwefelbrenner geleitet, worauf alles in ein Bleikammersystem geht.

Lemaitre[1]) empfiehlt zur Denitrierung der Abfallsäure von Dynamitfabriken auf 300 bis 400° überhitzten Dampf, oder heiße Luft in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure von 200°. Die denitrierte Säure enthält noch $2^1/_2$ bis 3 Proz. Nitrosylschwefelsäure, deren Menge bei der Konzentration bis zu 92 bis 94 Proz. H_2SO_4 auf 0,15 Proz. herabgeht.

Die Salpetersäureindustriegesellschaft (vgl. S. 214) verwendet ihre Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure, namentlich auch zur Behandlung der Abfallsäuren von Nitrierungsoperationen; insbesondere auch nach ihrem Engl. Pat. 18 113 von 1912.

Aus der zur Raffinierung von Ölen verwendeten Säure will Gellen (Amer. Pat. 1 063 025) die Säure wiedergewinnen. Die Abfallsäure wird kontinuierlich in ein Zersetzungsgefäß eingelassen, das in einem äußeren, durch eine Dampfschlange geheizten Gefäße angebracht ist. Die Zersetzungsflüssigkeit fließt ebenfalls in das innere Gefäß; das entstehende Gemisch fließt in das äußere Gefäß über und von da in eine Absitzkammer, die mit einer Heizschlange versehen ist, und aus der die regenerierte Säure und die Kohlenwasserstofföle kontinuierlich in verschiedenen Höhen abfließen.

---

[1]) Chem.-Ztg., Report. 1913, S. 478.

Bräunlich (D. R.-P. Nr. 267873; Engl. Pat. 2695 von 1913) läßt die „schwarze Säure" langsam in geschmolzenes, am besten in Bewegung erhaltenes, wasserfreies saures Alkalisulfat einfließen, bei einer über dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegenden Temperatur, und zwar in dem Maße wie die reine Säure abdestilliert. Die Gegenwart eines Katalyten, z. B. Kupfersulfat, verstärkt die Oxydationswirkung. Verdünnte Säure kann man direkt nach diesem Verfahren behandeln.

Natho (D. R.-P. Nr. 262466) behandelt eine mit anorganischen Salzen verunreinigte Schwefelsäure ohne Eindampfen mit äquivalenten Mengen von Calciumcarbonat und Sand und erhitzt das so erhaltene abfiltrierte und zu einem Brei angerührte Gemenge von Calciumsulfat und Sand in einem Autoclaven mit ein wenig Wasser auf 600 bis 800°, wobei reine Schwefelsäure oder deren Anhydrid abdestilliert und Calciumsilikat im Rückstand bleibt.

Gasser (D. R.-P. Nr. 272130) reinigt die Abfallschwefelsäure der Benzolfabrikation durch Eintreiben von Warmluft in feiner Verteilung unter Druck in die Säure. Man kann dazu die zur Kühlung des Koksofenmauerwerks dienende und dabei erhitzte Druckluft in feiner Verteilung verwenden. Die Verunreinigungen werden dadurch zum Zusammenballen gebracht und können an der Oberfläche abgeschöpft werden. Zweckmäßig wird die Luft vor dem Einlaß in die Säure durch ungelöschten Kalk getrocknet; der entstehende gelöschte Kalk kann in der Gewinnung der Nebenerzeugnisse für die Ammoniakherstellung Verwendung finden.

Kroupa (Österr. Pat.-Anm. 8257) regeneriert Säure aus Abfallsäure dadurch, daß er diese im fein zerteilten Zustande über erhitzte feuer- und säurefeste Körper im Gemisch mit Luft leitet. (Wo steckt da die neue Erfindung?)

Zdaska (D. R.-P., Anm. Z., Nr. 8310) beschreibt einen Apparat zur Behandlung von Abfallsäuren mit heißer Luft und Generatorgas.

Die Apparate von P. und F. M. Murphy (Amer. Pat. 1094861) und Kützer (Engl. Pat. 27977, 1918) bieten nichts Besonderes.

Schutz des Eisens durch Überzüge. Besondere säurebeständige Qualitäten von Eisen und anderen Metallen.

Die Annahme liegt nahe, daß emailliertes Eisen sich zur Konzentration von Schwefelsäure besser als rohes eignen würde. In der Tat hat Roder[1]) schon sehr früh emaillierte, gußeiserne Kessel vorgeschlagen und ein eigenes Emaille dafür angegeben. Man soll 1 Tl. fein gepulverten gebrannten Alaun, 4 Tle. Mennige und 2 Tle. reine Kieselsäure zusammenschmelzen, die Schmelze in Wasser ablöschen, trocknen, pulvern, davon 15 Tle. mit 20 Tln. reiner Kieselsäure und 3 Tln. Zinnasche innig mengen, mit Terpentinöl abreiben, die Masse mit einem weichen Haarpinsel in den blanken, glatt ausgedrehten Kesseln auftragen und dies drei- bis viermal wiederholen, indem man immer erst den vorigen Anstrich trocknen läßt. Dann folgt das Einbrennen wie gewöhnlich. Auch das beste Email wird aber sicher der kochenden Schwefelsäure und der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung von Eisen und Email bei den großen hier vorkommenden Temperaturdifferenzen

[1]) Dingl. polyt. Journ. **61**, 397.

nur kurze Zeit widerstehen, und Roders Vorschlag hat auch wirklich keinen Erfolg gehabt.

Nach Tate (an dem S. 1093 angeführten Orte) ist 1883 von West eine kontinuierlich arbeitende Eisenretorte mit Email- oder Porzellanfutter konstruiert worden; über den Erfolg ist nichts bekannt. Später hat Dyson in Manchester eine Kaskadenbatterie von 18 Eisenkesseln in besonderem Email ausgeführt, mit der man wöchentlich 21 t Säure herstellen könne. Kosten des Apparates 5000 ℳ; Koksverbrauch 300 kg pro Tonne. Nach Chem. Trade Journ. **17**, 339 kann man in einem solchen Apparate in 43 Tagen 100 t starke Säure aus Kammersäure von 1,5 spez. Gew. mit Aufwand von $23^1/_4$ t Gaskoks und etwa 400 ℳ Arbeitslohn machen. Dieser Apparat ist in den Engl. Pat. 17699 von 1893 und 27769 von 1896 beschrieben. Die einzelnen Gefäße sind durch doppelt U-förmige Heber miteinander verbunden, welche die Säure aus dem Boden jedes Gefäßes in den Oberteil des nächst unteren befördern. Im Jahre 1902 waren verschiedene der Dysonschen Batterien in England im Betriebe.

Seckendorff[1]) schlug vor, die Schwefelsäure in allseitig vom Feuer umspülten eisernen Retorten mit flachem Boden zu konzentrieren, welche mit Bleisulfat, Sand oder Gips gefüllt sind; Kammersäure wird bis zur Breikonsistenz eingefüllt und dann gefeuert; der Wasserdampf geht in die Kammern; die später erscheinende konzentrierte Säure wird in Glas- oder Tongefäßen aufgefangen, und soll sehr rein, eisenfrei und ganz konzentriert (wie aus Platin) sein; auch werde die Eisenretorte sehr wenig angegriffen. Obiger Vorschlag ist wohl nirgends ausgeführt worden.

J. Grindley (Amer. Pat. 265495, Engl. Pat. 4709 von 1882) verwendet Eisenpfannen, welche an der Oberkante durch einen Asbestzement gegen die Wirkung der Säure geschützt sind. Die Pfanne wird mit 66grädiger Säure aufgefüllt und in der Art nachgespeist, daß die Konzentration nie unter 65° Bé fällt, bei welcher Stärke das Eisen nach seiner Annahme nicht angegriffen wird. (Diese Annahme ist irrig, und das englische Patent ist auch nie ausgeführt worden.)

Wolters (D. R.-P. Nr. 15639) gibt an, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit konzentrierter Schwefelsäure in Eisengefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bilde, welche das Eisen bei der Destillation schütze, solange Pyrosulfat in dem Gefäße sei.

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

Flanagan (Engl. Pat. 3530 von 1901) verwendet emaillierte Gußpfannen mit wassergekühlten Bleihauben, terrassenförmig aufgestellt (wo bleibt da das Neue?).

Eine besondere Qualität Gußeisen, die dem Angriffe durch Schwefelsäure und Salpetersäure ungemein gut widersteht, wird von der „Ferrum"-A.-G. zu Zawodzie unter dem Namen „Neutraleisen" hergestellt, s. oben S. 1159.

Die Chemische Fabrik List, vorm. E. de Haën (D. R.-P. Nr. 197074) stellt säurebeständige Gefäße, Apparate und Elektroden dadurch her, daß

[1]) Wagners Jahresber. f. 1855, S. 56.

man Tantalwasserstoff in Formen preßt und die geformten Stücke durch allmähliche Erhitzung, schließlich zwei Stunden lang bei Weißglut, und langsame Abkühlung in Tantalmetall verwandelt. Der frei werdende Wasserstoff wird anfänglich durch eine Wasserluftpumpe und später durch eine Quecksilberluftpumpe unter hohem Vakuum entfernt.

Ferrosilicium ist neuerdings ein sehr wichtiges Material zur Herstellung säurebeständiger Gefäße aller Art, namentlich auch zum Erhitzen, Destillieren usw. geworden. Nach J. Hoffmann[1]) leistet das von Jouvé hergestellte und unter dem Namen „Metillür" verkaufte Ferrosilicium Widerstand gegen den Angriff aller Säuren, mit Ausnahme der Flußsäure, und ist namentlich auch zu Konzentrationsgefäßen für Schwefelsäure geeignet. Zwar behauptet Herrmann[1]), daß das Ferrosilicium trotz seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen Säure noch keine größere Verwendung in der chemischen Industrie gefunden habe, weil es noch nicht gelungen sei, daraus größere Stücke fehlerfrei herzustellen. Dies ist aber ein Irrtum. Unter dem Namen „Tantiron" bringt die Lennox Foundry Co. Lim. zu Glenville Grove, New Cross, London, S. E., Apparate aus einem etwa 15 Proz. Silicium enthaltenden Ferrosilicium in den Handel, für Konzentration fast aller Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure usw. Nach Mitteilung dieser Firma vom 30. Juni 1914 hat die Norsk Hydroelektrisk Kvaelstofaktieselskab ihre ganze Salpetersäureeinrichtung aus Tantiron hergestellt und ist in fortwährender Erweiterung derselben begriffen, so daß sie jährlich 200 bis 300 t dieses Materials bezieht. Ebenso wird dieses von der Nitrogen Products Co. (Ostwalds Verfahren), der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der Nobels Explosives Co. und den meisten anderen Sprengstofffabriken verwendet. Im „Tantiron" ist die kristallinische Struktur derart modifiziert, daß es bei der Abkühlung faktisch dasselbe Verhalten wie gewöhnliches Gußeisen zeigt und daher gestattet, Apparate von beliebiger Größe daraus zu machen. Wenn es einmal in diesen Zustand gebracht ist, so kann man es beliebig oft umschmelzen, ohne daß es in den kristallinischen Zustand der ihm sonst ähnlichen Legierungen zurückkehrt. Man kann es auch wie gewöhnliches Gußeisen maschinell bearbeiten, drehen, hobeln usw. Wenn Ferrosilicium bei 1400° C geschmolzen worden ist, so kontrahiert es sich außerordentlich schnell bis auf 200° herunter, etwa zweimal so stark wie gewöhnliches Gußeisen, es hat infolge davon eine kristallinische Struktur und dem Glase ähnliche Sprödigkeit, was auch von den ähnlichen Legierungen: Elianit, Duriron, Metalure, zutreffe, aber durch die eigentümliche Behandlung des Tantiron aufgehoben sei.

Aus dem Prospekte der Lennox Foundry Co. seien noch folgende Angaben über Tantironapparate gemacht.

Der Preis dieser Apparate ist zwar viermal so hoch wie der von Apparaten aus gewöhnlichem Gußeisen, aber ihre Dauer betrage das Tausendfache des letzteren. Es gebe ja auch andere Metalle und Legierungen, welche den Säuren widerstehen, aber diese sind nicht brauchbar zur Herstellung von Apparaten, da sie nicht gegossen und mit Maschinen bearbeitet werden können. Tantiron ist eine harte, feinkörnige, silberweiße Legierung, die bei

[1]) Chem. Ind. 1911, S. 241. — [2]) Chem.-Ztg. 1913, S. 750.

etwa 1200° C schmilzt, nicht rostet, sich nicht oxydiert und von den gewöhnlichen Korrosivsubstanzen nicht merklich angegriffen wird. Es wird genau wie Gußeisen behandelt. Man kann Güsse von wenig Unzen bis auf solche von vielen Tonnen Gewicht mit derselben Leichtigkeit machen.

Wie geringfügig die Wirkung der Chemikalien auf Tantiron ist, zeigt folgende Tabelle [1]).

Gewichtsverlust des Tantiron in Prozenten nach 24-, 48-, 72stündigem Kochen mit folgenden Substanzen.

	Erste 24 Stunden	Zweite 24 Stunden	Dritte 24 Stunden
Salpetersäure, 1,4 Vol.-Gew.	0,03	0,01	—
„ 1,1 „	0,01	—	—
Schwefelsäure, 98 Proz.	0,10	0,02	0,02
„ 30 „	0,07	—	—
Geschmolzener Schwefel	0,06	0,01	—

100 g Tantiron verlor bei 17stündigem Kochen

in 10proz. Schwefelsäure . . . . . 0,13 g
„ 25proz. Salpetersäure . . . . . 0,10 „
„ 30proz. Salzsäure . . . . . 0,16 „

Seine Wärmedurchlässigkeit ist fast ganz dieselbe wie die des Eisens, seine Härte = 35 (gegenüber Eisen = 24, Kupfer = 8, Regulusmetall = 2,2, Platin = 6, Blei = 1, Quarz = 52, Tonware = 32), seine Dichte = 6,9. Es leitet die Wärme zweimal so gut wie Blei und vier- bis fünfmal so gut wie Quarz oder Tonware.

Weitere Angaben und Anweisungen für den Gebrauch finden sich in dem Prospekte, den jeder Interessent von der oben angeführten Firma erhalten kann.

Ein anderes Material für Schwefelsäure- und Salpetersäure-Fabrikationsanlagen ist das „Ironac", vertrieben von Haughtons Patent Metallic Packing Co., Ltd., 30 St. Mary-at-Hill, London E. C. Diese Firma hat mir darüber folgende Mitteilungen gemacht. „Ironac" ist eine Form von passivem Eisen, enthaltend viel Silicium und wenig Kohlenstoff, das nach dem Schmelzen außerordentlich leicht flüssig ist, „wie Wasser", und daher ausgezeichnet schöne Gußwaren ergibt. Dieses Material ist in den letzten Jahren zu weiter Verbreitung in Schwefelsäure- und Salpetersäureanlagen gekommen, da es der Wirkung von siedender Schwefelsäure und Salpetersäure, sowohl verdünnter als konzentrierter, vollkommen Widerstand leistet. Stücke davon, die länger als ein Jahr in Berührung mit kochenden Säuren von geringen Konzentrationen gewesen sind, haben keinen nachweisbaren Gewichtsverlust erlitten und keine Spuren von Eisen in Lösung gehen lassen. Das Ironac ist in der Tat eine ganz außerordentliche Legierung, die sich ganz und gar verschieden von vielen sogenannten säurebeständigen Metallen verhält, deren Benutzung man wegen ihrer Unbrauchbarkeit für technische Zwecke wieder aufgeben mußte. Zu den wichtigsten Verwendungen des Ironac gehört diejenige für Konzentrations- und Destillationsanlagen für Schwefelsäure und

[1]) Wir geben aus dem Prospekte nur die uns für dieses Werk interessierenden Zahlen wieder; der Angriff der anderen Säuren und Salze ist ebenso gering.

Salpetersäure, nämlich für Vorwärmungsschalen, Kaskadenbecken für offene Konzentration oder Benkersche Anlagen (vgl. S. 1147 u. 1158), Kühler, Becher und Becherröhren, Webbs Becher (S. 1108), Ein- und Auslaufröhren, Kalotten und Stützen für Keßler-Apparate (S. 1174), Pumpen, Kanaldeckel und alle anderen mit heißen Säuren in Berührung kommenden Teile; auch für Hähne, Ventile, Druckfässer und Ventilatoren, sowohl für Salpetersäure wie für Schwefelsäure. Wegen seines vollkommenen Widerstandes gegen Salpetersäure von wechselnder Konzentration hat es weite Verbreitung in staatlichen Explosivstoff- und Dynamitfabriken, sowohl in England, wie auf dem Kontinent gefunden. Die Apparate zur Konzentration der Salpetersäure, Kühlröhren, Denitrierungstürme usw. werden jetzt regelmäßig aus Ironac hergestellt, insbesondere auch Hähne und Pumpen, die viel stärker und wirksamer als solche aus Steinzeug sind. In den große Mengen von Salpetersäure verarbeitenden Industrien, wie der Anilin- und Zelluloidindustrie, hat die Einführung des Ironacs weitgehende Änderungen in der Gestaltung der Apparate verursacht und Konstruktionen ermöglicht, die bei der Verwendung von Steinzeug unmöglich waren. Die Nachfrage nach Ironacfabrikation ist gegenwärtig so ausgedehnt, daß die Haughtons Patent Metallic Company ihr gar nicht nachkommen kann.

Konzentration in Schmiedeeisen. Tate[1]) berichtet von einer alten Teerblase aus $^3/_8$ zölligem Blech, sechs Fuß weit und vier Fuß hoch, in der seit mehreren Jahren ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,75 auf 1,838 konzentriert werde, unter Wiedergewinnung der Salpetersäure. [Vielleicht hat die frühere Benutzung zur Teerdestillation einen schützenden, kohligen Überzug hervorgebracht.]

Borchers und Monnartz (D. R.-P. Nr. 246035) verwenden eine säurebeständige Legierung von nicht Kohlenstoff enthaltendem Chromeisen (mit über 10 Proz. Chrom), mit 2 bis 5 Proz. Molybdän.

Nach W. und R. Borchers (D. R.-P. Nr. 265076, 265328, 278902 und 278908) erhält man außerordentlich einwandfreie und dabei mechanisch bearbeitbare Legierungen aus Nickel, Kobalt, Wolfram, Molybdän und den Metallen der Platingruppe.

Eine ungemein säurebeständige Metalllegierung erhält man nach R. Grimshaw[2]), wenn man zunächst eine Legierung von 40 Proz. Kobalt + 60 Proz. Zinn herstellt und davon genügend viel in Kupfer auflöst, um Legierungen von 80 bis 95 Proz. Cu und 20 bis 5 Proz. Co + Sn zu erhalten. Diese widerstehen z. B. verdünnter Salpetersäure so gut, daß es zur Wegätzung einer Schicht von 1 mm Dicke fünf bis sieben Jahre dauern würde.

Für zur Säurekonzentration geeignete Röhren empfiehlt Strzoda (D. R.-P. Nr. 272158; Engl. Pat. 26732, 1913) statt Platin, Porzellan, Neutraleisen usw. gewöhnliche Gußeisenrohre, die mit einem absolut säurebeständigen Material, besonders „Neutraleisen", ausgekleidet sind, wobei der unvermeidliche Zwischenraum zwischen dem Gußeisen und der Auskleidung mit einem säurefesten Kitt aus Baryt, Asbest, Kieselgur usw. und Wasserglaslösung ausgefüllt ist. Der Erfinder bespricht sein Verfahren in Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, **1**, 455 und hebt hervor, daß man dadurch eine reine, klare Schwefelsäure von 98 bis 99 Proz. Monohydrat erzielen könne, ohne die Apparatur irgendwie

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 208. — [2]) Chem. Ingineer **17**, Nr. 2; Chem. News **107**, 283 (1913).

zu beanspruchen, was man bei keinem anderen Systeme, auch mit Platinkesseln, nicht erreichen könne.

L. Stange (D. R.-P. Nr. 188901; Österr. Pat. 33440; Franz. Pat. 373326; Engl. Pat. 91 von 1907; Amer. Pat. 837592) stellt höchst konzentrierte Schwefelsäure durch ein trichterförmiges gußeisernes Gefäß her, an dessen steinernem Deckel mittels sechs säurefester Drähte ein Toneinsatz aufgehängt ist. Der Trichter setzt sich nach unten in ein Kühlgefäß fort, in dem der Schlamm von Ferrisulfat usw. sich ansammelt und von Zeit zu Zeit abgelassen wird.

Brandenburger (D. R.-P. Nr. 243544) will die Haltbarkeit des Materiales der Säurekonzentration steigern und ihre Reinigung erleichtern durch Anbringung von Ansätzen an der Wandung des Verdampfgefäßes, die mit dem Inneren des Gefäßes durch Heber in Verbindung stehen.

Zeno (D. R.-P. Nr. 248857 u. 273292) stellt gegen konzentrierte Säuren widerstandsfähige Gefäße mittels eines Überzuges aus Aluminium her, das zunächst mit einer Lösung von kaustischem Alkali behandelt und dann ohne Abspülung des Alkalis mit einer Lösung zusammengebracht wird, welche Kupferchlorid oder Kupfersulfat, Kaliumeisentartrat, Eisenchlorid, Zinkchlorid und Zinnchlorid enthält. Der hierbei entstehende metallische Überzug wird von der daran haftenden Lösung gereinigt und geglüht, worauf man ihn durch Eintauchen in eine Mischung von Öl und Balsamen und darauf folgendes Glühen mit einer den chemischen Agentien widerstehenden Kohlenschicht versieht.

Konzentration durch einen heißen Luftstrom.

Das von Stoddart vorgeschlagene Verfahren: durch die in einer Bleipfanne auf 150° erwärmte Säure einen Strom Luft von gewöhnlicher Temperatur durchzublasen[1]), wobei man Säure bis 1,7 Vol.-Gew. erhalten soll; oder bei 260°, wobei man gar ganz konzentrierte Säure erhalten soll, ist praktisch wohl noch nie im Großen versucht, oder jedenfalls bald wieder aufgegeben worden. Bode[2]) kritisiert es ausführlich, in der Meinung, daß es im Großen ausgeführt werde, aber noch viel zu milde; es ist gar nicht abzusehen, was für ein Vorteil durch den Luftstrom von gewöhnlicher Temperatur erreicht werden soll, dessen abkühlende Wirkung weit mehr schadet, als die Fortführung von Dämpfen nützt, welche durch Oberfeuer viel besser erreicht wird, von dem Verspritzen gar nicht zu reden. Daß das Blei bei 260° nicht lange aushalten würde, ist allbekannt. Galletly[3]) billigt zwar jenes, von ihm unabhängig von Stoddart angewendete Prinzip, ist aber aufrichtig genug, anzuführen, daß er nur mit einem 50 × 30 cm großen Bleikasten gearbeitet habe, worin er aus Säure von 1,745 Vol.-Gew. $22^1/_2$ Liter Säure von 1,830 machte, indem er bei 205° C eine Stunde lang Luft durchblies, und zwar 0,568 cbm (roh gemessen). Dabei entwich natürlich viel Säure (11,2 Proz.), welche man nicht, wie er es will, in den Kammern wieder gewinnen kann, da man dort nicht diese große Menge von Luft gebrauchen könnte. Er gibt auch zu, daß man in einer Fabrik in Glasgow sein Verfahren im Großen versucht habe und nicht dazu gelangt sei, es mit Erfolg zu tun.

---

[1]) Chem. News **23**, 167; Dingl. polyt. Journ. **200**, 419 (1871). — [2]) Dingl. polyt. Journ. **201**, 45. — [3]) Chem. News **24**, 106.

Rationeller ist es, heiße Luft zum Durchblasen zu nehmen. Gossage hat dafür einen Apparat konstruiert, der in der letzten Auflage dieses Werkes, S. 808 f. abgebildet und genau beschrieben ist. Er enthielt einen doppelwandigen Bleiturm mit Luftschicht zwischen den beiden Wandungen, gefüllt mit Kieselsteinen, über die die verdünnte Säure heruntertropft und dabei durch einen Luftstrom konzentriert wird, der in einer Anzahl parallel laufender senkrechter Eisenröhren erhitzt wird und durch den Turm von oben nach unten streicht. — Dieser Apparat ist nie praktisch geworden; seine Fehler sind folgende: Die Luft muß bis beinahe zum Rotglühen erhitzt werden, und dabei schmilzt das obere Bleirohr immer ab; die mit Wasserdämpfen beladene Luft macht denselben Weg wie die Säure, und gibt daher ihre Dämpfe wieder an letztere ab, wenn sie konzentrierter wird; auch verliert man sämtliche durch die heiße Luft verdampfende Schwefelsäure zugleich mit ihr im Kamine. Obwohl einige dieser Fehler durch veränderte Konstruktionen sich vermeiden ließen, so hat man doch nie gehört, daß eine solche je in praktischen Betrieb gekommen wäre.

Nach dem 41. Bericht der englischen Alkali-Inspektoren, S. 83, ist ein zur Konzentration von Schwefelsäure benutzter Ziegelturm, den man behufs Reparaturen ausgeschaltet hatte, nicht wieder in Betrieb genommen worden.

Gossages eben erwähntes Verfahren mit erhitzter Luft ist von Cotelle noch einmal, ohne alle Zusätze „erfunden“ worden [1]).

Gridley (Amer. Pat. 240248 von 1881) erhitzt die Säure in dünnen Schichten von unten, unter Darüberleiten eines Stromes von heißer Luft oder Dampf.

S. T. McDougall (Amer. Pat. 289293) verwendet einen von außen geheizten Turm, im Inneren mit Schalen gefüllt, über welche Säure herabfließt, während heiße Luft in dem Turme aufsteigt.

Ähnlich im Prinzip, aber im einzelnen sehr abweichend, ist der von dem Internationalen Vakuum-Eismaschinenverein patentierte Heißluft-Konzentrationsapparat (D. R.-P. Nr. 33172). Er scheint sich nicht bewährt zu haben, da dieselbe Firma ein Jahr später ein Patent (Nr. 38015) für einen ganz und gar verschiedenen, mit Dampf arbeitenden Apparat erhalten hat, welcher schon S. 1081 erwähnt worden ist.

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

Fontenille (D. R.-P. Nr. 37713) läßt heiße Luft durch ein mit Löchern versehenes Rohr auf den Boden eines mit Schwefelsäure gefüllten Gefäßes ausströmen; die Dämpfe gehen im Zickzack über einige Platten, über die die frische Säure herabfließt. (Dieser übrigens bisher noch nirgends ausgeführte Vorschlag ist viel zu wenig konstruktiv ausgebildet, um etwas nützen zu können, und jedenfalls wird dabei die Hitze sehr unvollkommen ausgenützt.)

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim., Juli 1869; Chem. News **20**, 107.

Falding (Engl. Pat. 17602 von 1893; D. R.-P. Nr. 76691) umgibt die Schwefelkiesöfen mit Hohlziegeln, durch welche die durchstreichende Luft erwärmt und nach Belieben unter den Rosten des Ofens eingeführt wird. Die heißen Röstgase werden zur Konzentration von Schwefelsäure benutzt, indem man sie zuerst in einen kleinen, aus besonders feuer- und säurebeständigem Material (Volviclava) und einem von diesem etwas abstehenden Bleimantel erbauten Turm führt, der zwischen den Kiesöfen und dem Gloverturm steht, und der die vom Gloverturm kommende Säure empfängt, um sie bis 66° Bé zu konzentrieren. Aus diesem Zwischenturm gehen dann die Röstgase in den Gloverturm und dann in die Kammern. — Natürlich ist die nach diesem Verfahren erhaltene Säure nicht rein. Um reine Säure herzustellen, geht man im ersten Turme nur bis 71,08 Proz. SO_3 und läßt dann die Säure durch ein Platinrohr in eiserne Kessel laufen, wobei sehr reine Säure von 76,33 Proz. SO_3 überdestilliert und unreine Säure von 79,18 bis 80,00 Proz. SO_3 (97 bis 98 Proz. H_2SO_4) mit einem Schlamm von Ferrisulfat und Arsenik zurückbleibt. Falding verwendet mithin einfach einen mit besonderer Sorgfalt hergestellten Gloverturm, um darin Säure von größerer Konzentration (bis 90 Proz. H_2SO_4) als sonst in diesem Turm herzustellen, aber sein Verfahren hat kaum viel Anwendung gefunden.

Das Prinzip, die Konzentration der Schwefelsäure durch heiße Luft zu bewerkstelligen, ist schließlich doch durch die Erfindung von L. Keßler in Clermont-Ferrand (Engl. Pat. 19215 von 1891; andere Patente 1891 und 1892, und 26169 von 1898; D. R.-P. Nr. 69216) in zufriedenstellender Weise durchgeführt worden. Die folgenden Mitteilungen beruhen teils auf den von mir darüber gemachten Angaben des Erfinders (dessen Güte ich auch die folgenden Zeichnungen verdanke, die den Apparat ungleich besser als die den Patenten beigefügten verdeutlichen), teils auf meinen persönlichen Beobachtungen in Clermont-Ferrand [1]).

Um die gestellte Aufgabe zu lösen, muß man verschiedene Bedingungen erfüllen. Man muß den heißen Luftstrom sofort in innigste Berührung mit einer genügend großen Flüssigkeitsoberfläche bringen, und dadurch seine Temperatur so schnell wie möglich ganz erheblich reduzieren, wobei selbstverständlich gleichzeitig eine entsprechend energische Konzentrationswirkung ausgeübt wird. Die Luft soll sich hierbei vollständig mit Wasser- und Säuredampf, entsprechend der gewünschten Konzentration sättigen. Diese Wirkung muß aber in einem Apparate vor sich gehen, der nicht nur der Wirkung der heißen Gase und der heißen Säure Widerstand leistet, sondern auch so konstruiert ist, daß die unvermeidlich an dieser Stelle eintretenden Absätze von Sulfaten usw. keine Verstopfungen hervorrufen können. Man findet bei richtiger Konstruktion, daß unter diesen Umständen die Säure weit unterhalb ihres Siedepunktes konzentriert, bzw. abgedampft wird. Um z. B. auf Säure von 95 Proz., vom Siedepunkt 284°, zu kommen, braucht in diesem Teile des Apparates die Säure nur auf einer Temperatur von 170 bis 180° gehalten zu werden; für allerkonzentrierteste Säure, vom Siedepunkte 320°, reicht 200 bis 230° aus. (Analogien für eine Verdampfung weit unterhalb des Siedepunktes einer Flüssigkeit vermittelst eines heißen Gas- oder Dampfstromes gibt es ja sehr viele.)

---

[1]) Die Beschreibung von Gerber im Mon. Scient. 1893, p. 366 enthält nichts Neues.

Um die beiden Funktionen dieses Teiles des Apparates, der in den Zeichnungen bei *c* (Fig. 471 und 472) sichtbar ist, gleich durch seinen Namen zu bezeichnen, nennt ihn Keßler „Saturex"; er sättigt nämlich das Feuergas mit Dämpfen („saturateur") und entzieht ihnen den größten Teil ihrer Wärme („extincteur", Auslöscher). Die mit 300 bis 450° eintretenden Gase verlassen den „Saturex" auf etwa 150° abgekühlt. Da sie nun aber noch massenhaft Säuredämpfe enthalten, so läßt man sie durch einen zweiten, unmittelbar über dem „Saturex" stehenden Apparat hindurchstreichen, der als „Rekuperator" bezeichnet wird und der zugleich zur Vorwärmung der frischen Säure dient. Dieser zweite Apparat ähnelt im Prinzip durchaus der Rektifikationskolonne für Spiritus. Von oben fließt Kammersäure ein, die zweckmäßig vorher schon dadurch etwas vorgewärmt ist, daß man sie zum Kühlen der aus dem „Saturex" abfließenden konzentrierten Säure benutzt. Diese Säure verteilt sich auf eine mit vielen Löchern versehene Platte, gelangt durch einen Überlauf auf eine zweite Platte und so fort durch die fünf Platten, aus denen der Rekuperator besteht. Die mit Wasser- und Säuredampf beladene Feuerluft streicht durch die zahlreichen Löcher der Platten in die Höhe, muß aber dabei infolge der speziellen Konstruktion ganz dicht an der Flüssigkeitsoberfläche oder sogar durch die flüssige Säure hindurchstreichen, was natürlich nur durch entsprechend starke Saugung am Ende des Apparates zu bewerkstelligen ist. Hier wird, da zugleich auch die Temperatur oben bis auf etwa 85° sinkt, aller Säuredampf verdichtet und verstärkt die herabfließende Säure. Dagegen findet keine nennenswerte Kondensation von Wasserdampf oder aber Bildung von solchen aus der frischen Säure statt, da für das Erstere die Temperatur noch immer zu hoch bleibt, das Letztere aber aus dem Grunde nicht eintreten kann, weil die Feuergase aus dem „Saturex" schon mit Wasserdampf gesättigt ankommen. Hierauf ist großer Wert zu legen; würde es nämlich schon in dem Rekuperator zu einer zu starken Konzentration oder gar Abdampfung der Säure kommen, so würden sich hier Absätze bilden und die Öffnungen der Platten nach kurzer Zeit verstopft werden.

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

Die Zeichnungen Fig. 471 und 472 machen das Gesagte deutlicher. Fig. 471 ist ein Längsschnitt durch die Mittellinie *JK*, Fig. 472 (a. S. 1177) ein Querschnitt durch den „Saturex" nach Linie *mn*, Fig. 473 (a. S. 1177)

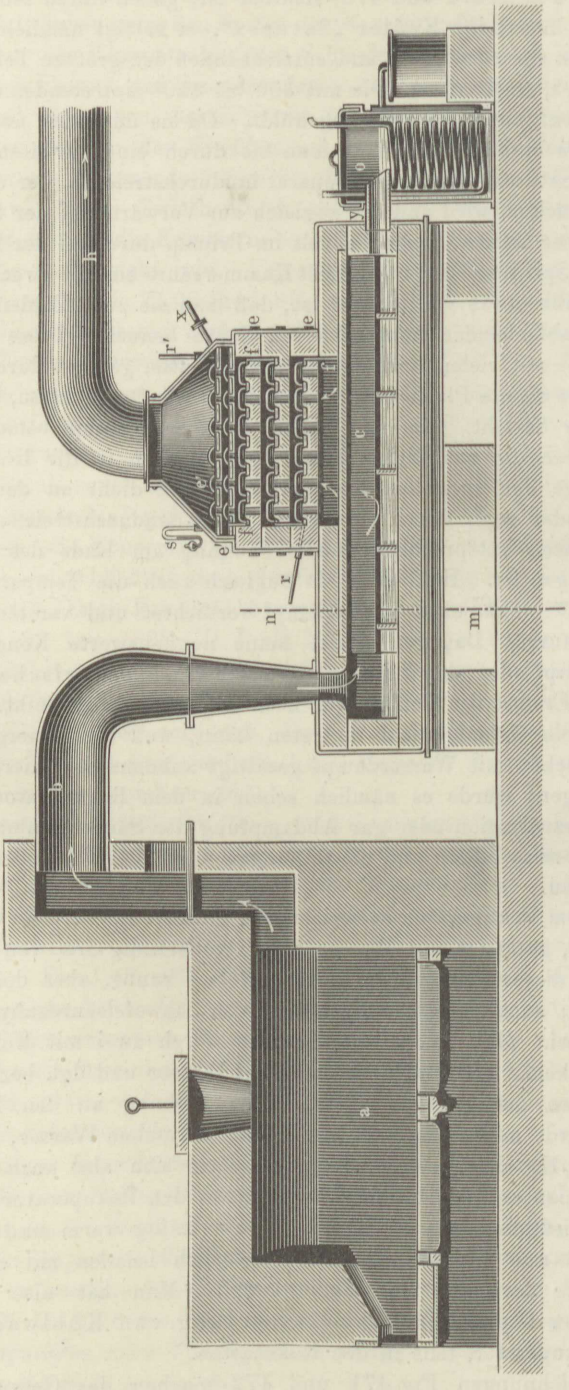


Fig. 471.

ein vergrößerter Schnitt durch einige der Platten des Rekuperators. *a* ist der Feuerherd, der hier ganz einfach gezeigt ist, aber am besten als Gasregenerator mit gleich darüber durch Sekundärluft stattfindender Verbrennung konstruiert wird. Als Brennmaterial dient Koksklein von Gaskoks. Die Feuergase ziehen durch das Gußeisenrohr *b*, dessen unteres Ende flach gedrückt ist, so daß es die Breite des Saturex einnimmt. Diesen selbst zeigt *c*. Es ist ein aus säurefesten Steinplatten zusammengesetzter Trog, der von einem dicken Bleimantel umgeben und auf einer Unterlage ganz frei aufgestellt ist. Der Stein muß der heißen Säure und der hohen Temperatur Widerstand leisten, wie es z. B. die Lava von Volvic (ganz in der Nähe von Clermont-Ferrand selbst, vgl. S. 877) tut; er darf aber porös sein, da etwa durchsickernde Säure durch den Bleimantel zurückgehalten wird, zwischen welchem und dem Stein sich etwas Sand befindet. Der Bleimantel fühlt sich nur ganz mäßig warm an. Zwischen dem Boden und dem Deckel des Saturex befindet sich eine Anzahl von dünnen Seitenwänden *dd*, welche bewirken, daß die mit 300 bis 450° C eintretenden Feuergase in mehrfachen Windungen über den Spiegel der Säure in *c* hin- und herstreichen müssen, wobei sie beim Übergange aus einem dieser Züge in den anderen dicht an oder selbst unter die Säure gezwängt werden. Gerade dadurch wird

Fig. 472.

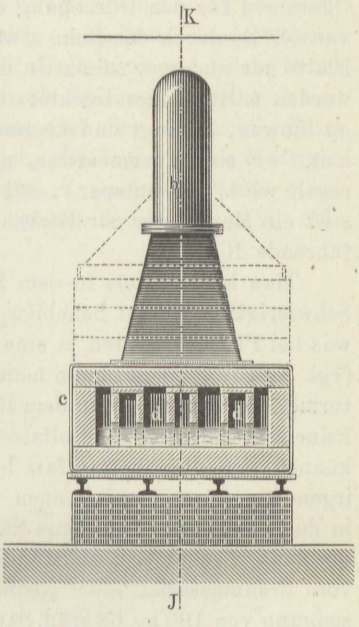
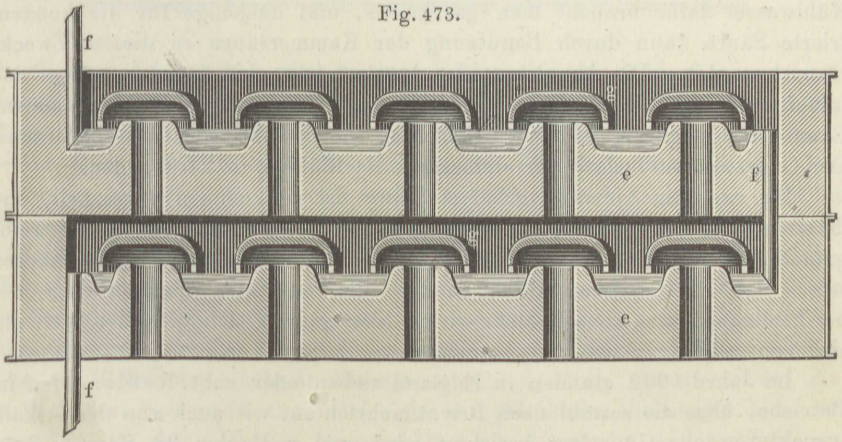


Fig. 473.



bewirkt, daß die Gase ihre Temperatur schnell auf etwa 150° erniedrigen, während die Säure ebenso schnell ihr Wasser abgibt und zum Teil selbst verdampft; bei *y* fließt sie kontinuierlich in konzentriertem Zustande in den Kühler *o* ab.

Der „Rekuperator“ setzt sich aus drei unteren Platten *eee* von Stein und zwei oberen *e'e'* von Blei zusammen, alle von derselben Einrichtung, wie

sie aus Fig. 471 deutlich erhellt. Jede Platte hat etwa 100 Löcher mit etwas aufstehendem Rande, so daß zwischen ihnen eine dünne Säureschicht stehen bleibt. Die Deckel *gg* aus Porzellan, mit ausgezackten Rändern, bewirken einen hydraulischen Verschluß oder doch eine sehr große Einengung der Öffnungen für den Durchgang der Luft. Die Säure kommt als Kammersäure von 53° Bé durch das Rohr *x* an und fließt durch die Überläufe *ff* von einer Platte zur anderen, zuletzt in den Saturex. Die aus diesem kommenden Gase werden mittels eines Injektors durch die Löcher, unter den Porzellandeckeln *gg* hinweg, gesaugt und kommen so in innigste Berührung mit der Flüssigkeit. *rr'* sind Thermometer, nach denen der ganze Gang der Operation geregelt wird; das untere, *r*, soll etwa 150°, das obere, *r'*, etwa 85° C zeigen. *s* ist ein Manometer zur Beobachtung der Saugwirkung, *h* das zu Kokskästen führende Rohr.

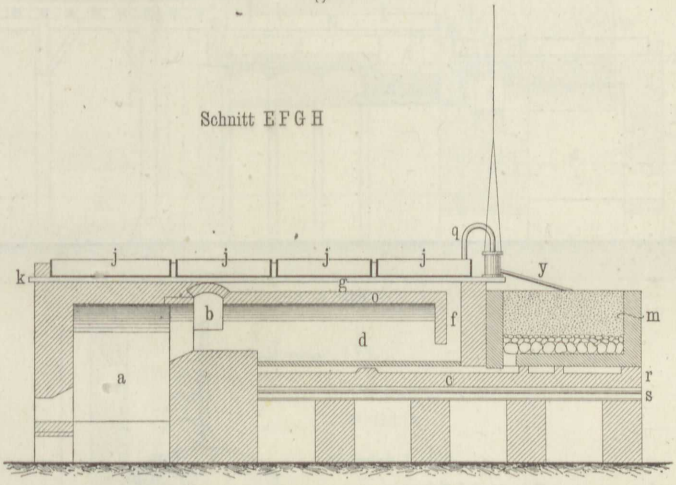
Man konzentriert in dem Keßlerschen Apparate die Schwefelsäure ohne Schwierigkeit bis auf beliebige Stärke, also selbst auf 98 Proz. und darüber, was bei Platinapparaten ja eine so unverhältnismäßige Abnutzung hervorruft (vgl. S. 1137). Hierzu kann man selbst sehr unreine Säure, z. B. die des Gloverturmes, verwenden, da in dem Rekuperator noch keine Abdampfung, also auch keine Ausscheidung von Sulfaten stattfinden kann; auf dem Boden des Saturex *c* können sich die Absätze fast beliebig lange ansammeln, ehe sie den Prozeß irgendwie stören, und können von Zeit zu Zeit durch passende Öffnungen in den Stirnseiten fast ohne Störung des Betriebes entfernt werden. Durch die ganz direkte und vollständige Ausnutzung der Hitze ist der Verbrauch von Brennmaterial sehr gering, nämlich nur 8 kg Gaskoksklein zur Erzeugung von 100 kg 66 gräd. Säure aus 53 gräd. Kammersäure; hierzu kommen dann noch 3 bis 4 kg Kohle für Dampf zum Betriebe des Injektors, der möglicherweise durch einen kräftigen Schornstein erspart werden könnte [was wohl kaum angehen wird]. Dünne Destillatsäure kommt gar nicht in Abfall; Kühlwasser dafür braucht man gar keines, und dasjenige für die konzentrierte Säure kann durch Benutzung der Kammersäure zu diesem Zwecke erspart werden. Die Abnutzung des Apparates ist eine äußerst geringe und bildet keinen fühlbaren Faktor der Kosten. Der von ihm eingenommene Raum ist sehr gering und der Arbeitslohn für Bedienung ganz unbedeutend. Der Gasgenerator bedarf nur einmaligen Nachfüllens in 24 Stunden.

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

Im Jahre 1902 standen in England sieben oder acht Keßler-Öfen im Betriebe, über die sowohl nach Privatnachrichten, wie auch von den Alkaliinspektoren nur Günstiges berichtet wird; vgl. z. B. den 38. Report, S. 74 und 147. Auch meine eigenen Wahrnehmungen bestätigen dies. Diese Öfen gehen ohne alle Schwierigkeiten; die Austrittsgase werden durch die trockenen Kokskästen vollständig säurefrei. Destillatsäuren gibt es nicht; man bringt Säure von nur 48° leicht direkt auf 95 bis 96 Proz. H_2SO_4, und zwar ganz klar. Reparaturen sind sozusagen gar nicht erforderlich und der Koksverbrauch ist sehr gering,

Im Jahre 1900 patentierte Keßler einen neuen Apparat für denselben Zweck (D. R.-P. Nr. 122267; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 855), den er „Radiator“ nennt und der in den Fig. 474 bis 479 gezeigt ist. Der letzte Teil der Konzentration wird mittels strahlender Wärme ausgeführt, die unmittelbar auf die Oberfläche der Säure wirkt, indem diese in einer Schicht von passender Dicke und entsprechender Geschwindigkeit durch eine offene Wanne geleitet wird, oberhalb deren in geringem Abstande sich eine von oben geheizte Decke befindet. Die Feuergase aus *a* streichen durch die Leitung *d*, *e*, *f*, *g*, *h* und gelangen schließlich nach der Esse *i*. Von dem Gewölbe *o* wird die Hitze auf die Gußeisenplatten *d* niedergestrahlt, welche die Decke eines niedrigen Raumes bilden, in dem eine mit dem Bleimantel *r* versehene Wanne *c* aus mit Asbestkitt vereinigten Volvicsteinen auf eisernen Trägern *s* ruht. Die

Fig. 474.



Oberfläche der Säure in *c* wird in einer Entfernung von 2 bis 6 cm von den Platten *d* vermittelst eines Eintrittsventils gehalten. Sie kommt von den Pfannen *jj* durch den Heber *g* und läuft durch Röhren *yy* in eine mit Kieselsteinen u. dgl. gefüllte, mit Blei ummantelte, säurefeste Kammer *m*. Die hier nicht kondensierten Dämpfe gehen in eine andere, mit Koks gefüllte Bleikammer *l*; die Koksstücke sind unten größer und nehmen nach oben zu bis zu Reiskorngröße ab. Hier werden die Dämpfe ihrer Säure beraubt. Die schwache Säure geht durch *p* in die Pfannen *jj* oder sonst wohin. Von *l* steigt ein Bleirohr *u* auf, in dem durch den Injektor *r* genügend Zug hervorgebracht wird, um der Saugung des Kamins *i* das Gleichgewicht zu halten. *2* ist ein Bleikühler mit hydraulischem Abschluß, *1* ein Ablaufrohr für die starke Säure, bestehend aus Volvicstein mit gekühltem Bleimantel, der auf einer Seite an den bleiernen Säurebehälter *r* und auf der anderen Seite an den Kühler *2* angelötet ist. *3* ist ein Bleikessel zum Auffangen der Säure.

Der Prozeß geht wie folgt vor sich. Die Säure wird in den Pfannen *jj* auf 60 bis 62° Bé vorkonzentriert und geht durch *q* und *y* in den gloverähnlichen Wascher *m*, wo sie die unter den Platten *dd* entstehenden Dämpfe empfängt. Sie kommt heiß in der Wanne *c* an, wo sie beim Vorwärtsfließen durch strahlende Wärme konzentriert wird, und im starken Zustande durch

1 in den Kühler *2* abfließt. Die Dämpfe werden teilweise in dem Kieselwascher *m* durch Berührung mit der durchlaufenden Säure konzentriert und gehen dann durch den trockenen Koksskrubber *l*, aus dem die verdichtete Säure durch *p* abläuft. Der Zug in *u* wird so reguliert, daß die Luft nicht

Fig. 475.

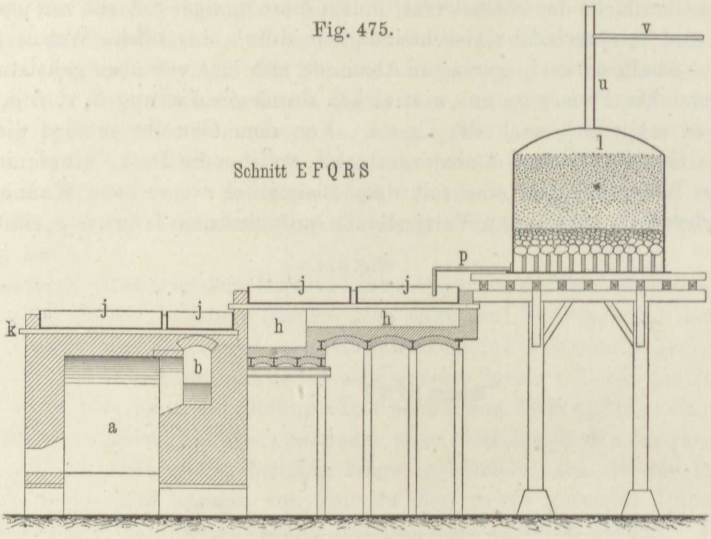
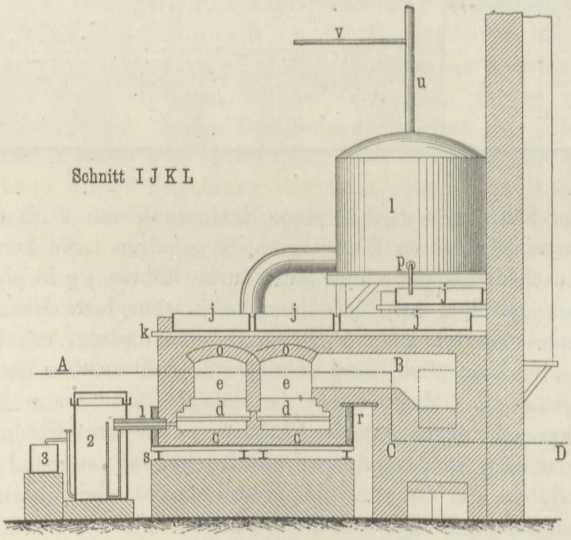


Fig. 476.



den falschen Weg durch *u* und die Zwischenräume der Platten *d* in die Esse *i* nehmen kann. Man kann auch etwas von den Feuergasen durch Öffnungen zwischen den Platten hinunter strömen lassen, am besten in der Nähe des Säureeintritts. Man könnte auch sämtliche Gase diesen Weg gehen lassen, muß aber dann die Kammern *m* und *l* viel größer machen und darf nur mit Koks feuern, während man, falls die Platten *dd* dicht aneinander stoßen, mit Holz, Kohlen, Ölen oder Teer feuern kann.

Nach dem 40. Berichte der englischen Alkali-Inspektoren für 1903, S. 24, wurden damals Klagen über die aus dem Keßler-Apparate austretenden schädlichen Gase gemacht. Der 41. Bericht stellt aber fest, daß in dieser Beziehung große Verbesserungen gemacht worden seien, und noch günstigere

Fig. 477.

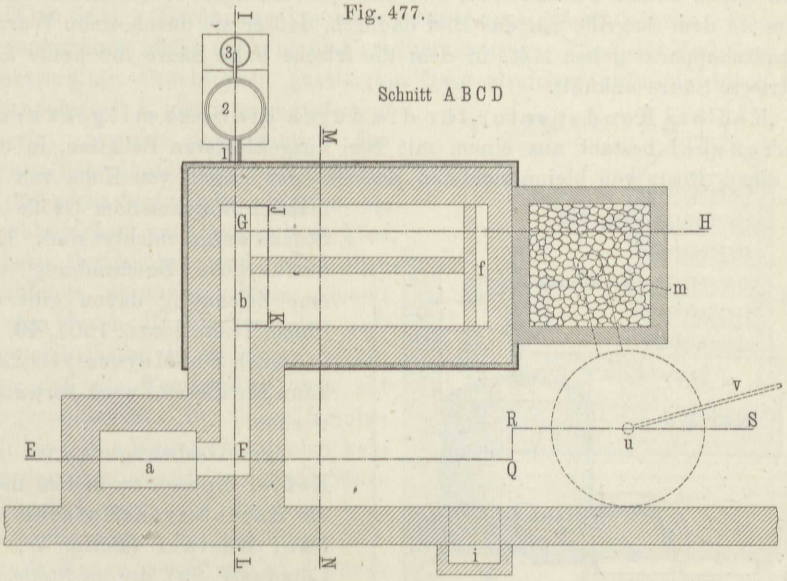
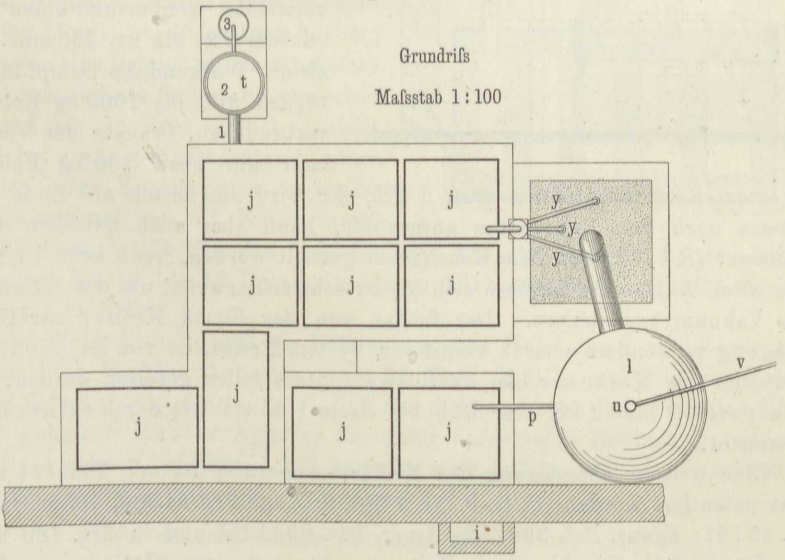


Fig. 478.



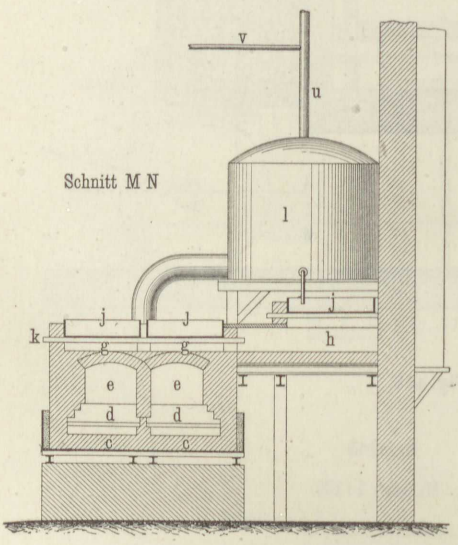
Äußerungen finden sich in dem 42. Berichte (für 1905), S. 20. Der 47. Bericht (für 1910), S. 17 gibt an, daß die Keßlerschen Apparate noch immer weit verbreitet sind und daß der die Gase und Dämpfe begleitende Wasserdampf dadurch entfernt werde, daß man die Gase mittels eines Ventilators in einen Skrubber treibt, in dem die sauren Bestandteile so gut wie möglich zurück-

gehalten werden (s. unten). Auch der 50. Bericht (für 1913), S. 42, spricht sehr günstig von diesen Apparaten.

Im Moniteur Scientifique 1904, S. 557, verteidigt Keßler sein System gegen die dagegen von Hartmann und Benker gemachten Ausstellungen. Nach seinen Franz. Pat. 288752 und 305781 verhindert er die konzentrierte Säure an dem Angriffe auf das Blei dadurch, daß er sie durch einen Wärmeaustauschapparat gehen läßt, in dem die frische kalte Säure die heiße konzentrierte Säure abkühlt.

Keßlers Kondensator für die durch die Gase mitgeführten Säurenebel besteht aus einem mit Blei ausgekleideten Behälter, in dem auf einem Roste von bleiumkleideten Eisenstangen Lagen von Koks von allmählich abnehmender Größe der Stücke aufgeschichtet sind. Eine ausführliche Beschreibung und eine Zeichnung davon gibt das Chem. Trade Journ. 1907, **40**, 80.

Fig. 479.



Auch Ph. Meyers[1]) Gasfilter kann für diesen Zweck verwendet werden.

Zur Gasbewegung in den Keßler-Apparaten dienen meist die Hartbleiventilatoren von Paul Kestner (Berlin W, 35, Lützowstr. 89), die an Stelle der früher verwendeten Dampfdüsen verwendet werden und einen Betriebsdruck bis zu 250 mm erzielen. Während die Dampfdüsen täglich 900 bis 1000 kg Kohlen verbrauchen, braucht der Ventilator nur etwa 150 kg Kohlen bei einem Kraftbedarfe von etwa 3 PS. Er wird am besten ans Ende des Systems nach den Kokskästen aufgestellt, kann aber auch zwischen dem „Saturex“ (S. 1175) und dem Kokskasten gestellt werden, wenn beim Umbau einer alten Anlage der letztere sich als zu schwach erweist, um das erforderliche Vakuum auszuhalten. Der früher von der Firma Keßler zur Gasbewegung verwendete eiserne Ventilator, System Pratt, ist von ihr seit 1908 zugunsten des Kestnerschen Hartbleiventilators fallen gelassen worden, da der erstere 10 bis 12 PS, also drei- bis viermal so viel wie der Kestnersche verbraucht.

Eine weitere Abänderung des Keßler-Apparates ist von Teisset und Prat patentiert worden (D. R.-P. Nr. 229676; Engl. Pat. 14300, 1908; Öster. Pat. 45761; Franz. Pat. 398212; Amer. Pat. 993125) und in Fig. 480 und 481 dargestellt. Die in einem Koksgenerator erzeugten Heizgase drücken durch den „Saturator“ *s* seiner ganzen Länge nach. Dies ist eine aus Volviclave hergestellte Pfanne, eingesetzt in eine bleierne Außenpfanne *a*, in der Scheide- oder Anprallwände *b*, *b* der Quere nach (nicht, wie bei den früheren

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1318 ff., s. im Kap. 11.

Keßler-Pfannen, der Länge nach) hineinhängen, die auf den Trägern *c* ruhen und ein wenig in die Säure eintauchen. Ein außen aufgestellter Ventilator oder Ejektor (wofür eine besondere Form im Engl. Pat. 13720 von 1909 beschrieben wird) saugt die Gase ab, die durch die Anprallwände gezwungen werden, in die Säure einzudringen und diese dabei gründlich aufrühren und damit in innige Berührung kommen. Die Anprallwände können, wenn sie abgenutzt sind, leicht entfernt und erneuert werden. Die beim Verlassen des Saturators mit Feuchtigkeit gesättigten Gase streichen aufwärts durch den „Rekuperator" *R*, der aus säurefestem Material besteht und ähnlich den Spiritus-Rektifikationskolonnen gebaut ist, mit sechs horizontalen Platten, die von zahlreichen, mit Glocken bedeckten Löchern durchbohrt sind. Die oben einlaufende verdünnte Säure kommt mit den durch die Glockenlöcher aufsteigenden Gasen in so innige Berührung, daß die Temperatur oben auf 90° gesunken ist. Bei dieser Temperatur kann nur Wasserdampf, aber kein Säuredampf existieren, so daß alle Säure kondensiert wird, ehe die Gase austreten; die kleine, in Nebelform fortgehende Menge von Säure wird durch ein Koksfilter zurückgehalten, so daß die austretenden Gase säurefrei sind. Die mit Stopfen verschlossenen Löcher *f* gestatten eine Reinigung des Saturators. Die konzentrierte Säure, die wasserhell ist und bis 98 Proz. H_2SO_4 enthält, läuft bei *e* aus dem Saturator in einen Kühler. Die Kosten eines Apparates zur Erzeugung von 5 t Säure von 97 bis 98 Proz. in 24 Stunden belaufen sich auf etwa 24000 ℳ; der Koksverbrauch ist 18 bis 19 Proz. Im Jahre 1911 standen etwa 300 solcher Apparate in Arbeit.

Fig. 480.

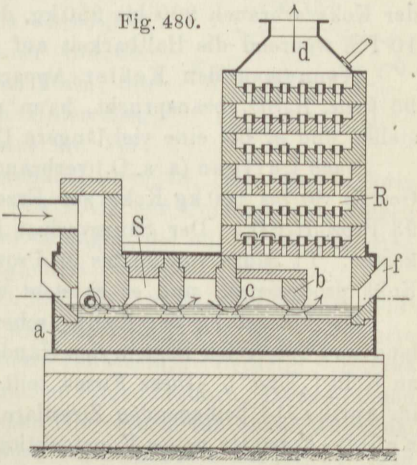
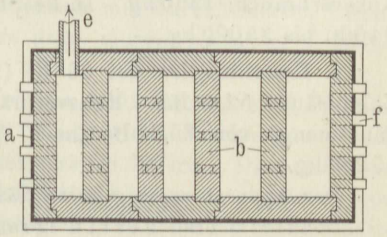


Fig. 481.



Im Widerspruch gegen die Behauptung von Hartmann und Benker[1]), wonach die Keßler-Apparate eine 95 Proz. H_2SO_4 nicht übersteigende Säure liefern, behauptet Gazel[2]), daß der der englischen Regierung im Jahre 1898 gelieferte Keßler-Apparat die dafür aufgestellte Bedingung, wonach die Säure auf das Vol.-Gew. 1,842 kommen muß, erfülle. Aus einer englischen Fabrik berichtet er folgende Ergebnisse:

Stärke der zum Speisen benutzten Säure . . .	48° Bé
Stärke der konzentrierten Säure	65,9° Bé
Tagesproduktion	9100 kg
Verbrauch an Koks für den Generator	650 „
Verbrauch an Kohle für Dampfproduktion . .	750 „

[1]) Mon. Scient. 1907, No. 782. — [2]) Ebend., S. 368.

Lüttgen[1]) ist der Meinung, daß die bessere Wirkung der neuen Keßler-Apparate daher kommt, daß durch die hindurchstreichenden Gase Säurewellen gebildet werden und die Gase gegen die Ofenwände anprallen, so daß sowohl die Wirkung des Umherspritzens wie die der Zerstäubung eintreten. Stolzenwald[2]) bezweifelt die Formation von Säurestaub in diesem Falle, sowie auch andere für den neuen Keßler-Apparat in Anspruch genommene Vorzüge. Nach ihm betragen die Kosten eines solchen Apparates zur Erzeugung von 5 t Säure von 97 bis 98 Proz. in 24 Stunden 22500 bis 24000 ℳ, der Koksverbrauch 900 bis 950 kg, der Kraftverbrauch des Ventilators 9 bis 10 PS, während die Haltbarkeit auf sechs Jahre angenommen werden kann.

Wenn man den Keßler-Apparat nur zur Konzentration auf 93 bis 95 Proz. H_2SO_4 beansprucht, kann man ihn viel kleiner und billiger herstellen und er hat eine viel längere Dauer.

Nach Lüttgen (a. a. O.) verbraucht der Keßler-Apparat in seiner neuen Gestalt 80 bis 100 kg Koks zur Erzeugung von 1000 kg Säure von 92 bis 93 Proz. H_2SO_4. Der Säureverlust ist sehr gering, ebenso die Reparaturkosten. 1 t Säure von 98 bis 99 Proz. H_2SO_4 könne man mit 180 bis 190 kg Koks produzieren, und es entsteht dabei 200 kg Abgangssäure von 38° Bé.

Die Vertretung der Keßlerschen Konzentrationsapparate für Deutschland und Österreich liegt in den Händen der Erzröst-Gesellschaft m. b. H. zu Köln („Erg"). Diese Firma teilt in einem den technischen Zeitschriften im April 1914 beiliegenden Zirkulare folgende Versuchsergebnisse mit einem Keßler-Apparate neuer Konstruktion, Größe III^B, mit.

1. Konzentration auf 60° Bé. Grädigkeit der Zulaufsäure: 52 bis 53° Bé. Koksverbrauch: 1350 kg. In 24 Stunden erzeugte Säuremenge von 60° Bé: 34000 bis 35000 kg.

2. Konzentration auf 66° Bé (92 bis 94 Proz. H_2SO_4). Grädigkeit der Zulaufsäure 52,6° Bé. Koksverbrauch 1400 kg. In 24 Stunden erzeugte Säuremenge von 65,6° Bé (nach Analyse enthaltend 92,15 Proz. H_2SO_4): 15290 kg.

Der Apparat vermag reine Säure bis zu 98 Proz. H_2SO_4 zu erzeugen.

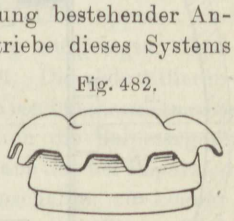
Vialleix und Perrin (Franz. Pat. 420563; Engl. Pat. 8142, 1911; Amer. Pat. 1066557; Österr. Pat. 54965) bringen folgende Abänderungen am Kessler-Apparate an. Der „Saturex" besteht aus einem einzigen Zentralkanal und zwei Seitenkanälen, durch welche die heißen Gase angesaugt werden. Der „Regenerator" enthält eine Anzahl von übereinandergestellten Schüsseln, so angeordnet, daß die Säure von einer zu anderen in einem Zickzackwege überfließt. Die Berührung zwischen den heißen Gasen und der Säure wird durch Querrippen unterhalb jeder Schüssel befördert, die bis zum Spiegel der Säure in der nächst unteren Schüssel reichen und die auch den Boden der Schüsseln verstärken. Zur Herstellung der Kanäle und Schüsseln wird Lava oder Steinzeug verwendet, an Stelle des bisher verwendeten Glases oder Porzellans.

Nach Pohl[3]) wird das von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg hergestellte Quarzglas („Vitreosil"; vgl. S. 1104) auch für die Keßler-Apparate verwendet, und zwar für das Einführungsrohr,

[1]) Chem.-Ztg. 1910, S. 24. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1976. — [3]) Ebend. 1912, S. 1851.

das mittlere Rohr, die Kalotten und Untersätze. Die von Keßler benutzte „Volviclava“ (vgl. S. 877) hat die Neigung, mürbe zu werden, besonders bei den nicht ununterbrochen betriebenen Anlagen, während Vitreosil nicht im mindesten angegriffen wird. Die Vitreosilrohre sind natürlich viel dünner in den Wandstärken als die Volviclavarohre, aber sie werden in denselben äußeren Abmessungen hergestellt, so daß keine Änderung bestehender Anlagen erforderlich ist. Die größte Schwierigkeit im Betriebe dieses Systems wird durch den häufigen Bruch der Porzellankalotten verursacht, statt deren jetzt Kalotten aus Vitreosil in großer Zahl verwendet werden, von einer von der der Porzellankalotten etwas abweichenden Form, die Fig. 482 zeigt, die zu den bestehenden Unterteilen paßt. Neuerdings werden die Untersätze mit Vertiefungen versehen, in welche die gegenüberliegenden Teile der Kalotte passen, so daß diese immer ganz über die Mitte der Untersätze zu liegen kommen. Gegenwärtig sind zwölf Keßler-Anlagen, die mit Vitreosilkalotten und Untersätzen ausgestattet sind, in täglichem Betriebe.

Fig. 482.



Zanner (Engl. Pat. 2379, 1902; D. R.-P. Nr. 134661) verwendet gußeiserne, mit säurefesten Platten mittels Asbestkitt (S. 174 u. 852) gefütterte Pfannen, deren Ecken usw. durch besondere Schutzstücke derartig verstärkt sind, daß die Säure nirgends die ursprünglichen Fugen berührt. Diese Pfannen werden in dem von den Kiesöfen nach dem Gloverturm führenden Zugkanal aufgestellt und mit Gloverturmsäure gespeist, welche dadurch ohne Anwendung eines Brennmaterials bis 93 Proz. H_2SO_4 konzentriert wird. Um die Säure vor Flugstaub zu schützen, werden die Pfannen mit durchlöcherten Eisen- oder Schamotteplatten bedeckt. Die Säure fließt mittels passender Scheidewände in einer Zickzackrichtung.

Nach Auskunft des Erfinders vom Februar 1902 können zwei Pfannen zu 1900 × 400 mm täglich 4 t Säure 66° Bé aus einer Mischung von vier Fünftel Gloversäure und ein Fünftel Kammersäure liefern. Diese Pfannen waren fünf Monate lang ununterbrochen im Betriebe gewesen, abgesehen von zwei absichtlich eingeschalteten Reinigungstagen. Die schwache Pfanne hatte fünf Monate, die starke sieben Monate ausgehalten, und beide hätten noch länger gehalten, wenn nicht bei der Auskleidung in Zukunft leicht vermeidbare Fehler vorgekommen wären. Die erhaltene Säure war klar und nur schwach gelb. Die Temperatur im Gaskanal um die Pfannen herum war etwa 400°. Die Kosten der Erneuerung der Pfannen (natürlich gibt es gar keine Kosten für Brennmaterial) betrugen 1,50 ℳ pro Tonne konzentrierter Säure, abgesehen von der Lizenzgebühr.

Weiteren freundlichen Mitteilungen des Herrn Dr. Zanner vom Juni 1902 entnehme ich die folgenden Angaben und die Zeichnungen Fig. 483 bis 485. Die Gußpfannen *a* sind mit säurefesten Steinzeugplatten *b* gefüttert. Die Fugen werden mit Asbest-Wasserglaskitt (s. oben) gedichtet. Die Größe der Platten ist so gewählt, daß ihre glatten Fugen ein offenes Rechteck bilden und durch die Steinzeugscheidewände *g* verdeckt werden, welche die Platten fest auf ihrem Platze halten und die Säure durch die Öffnungen *i* zu einem Schlangenlauf zwingen, wie es der Horizontalschnitt, Fig. 485, zeigt. Die Eckfugen können noch durch aufgekittete Steinteile *f* geschützt werden, so daß keine primäre Fuge frei liegt. Als Decke dienen die Platten *o* mit

Fig. 483.

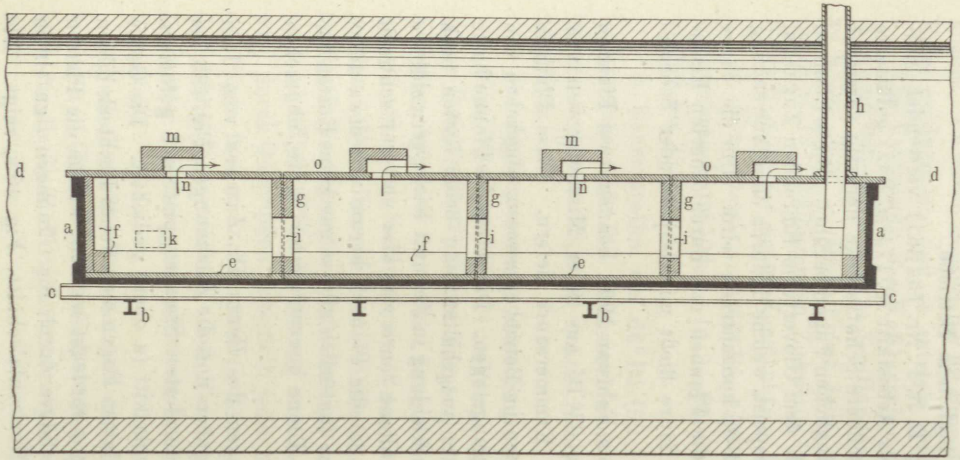


Fig. 484.

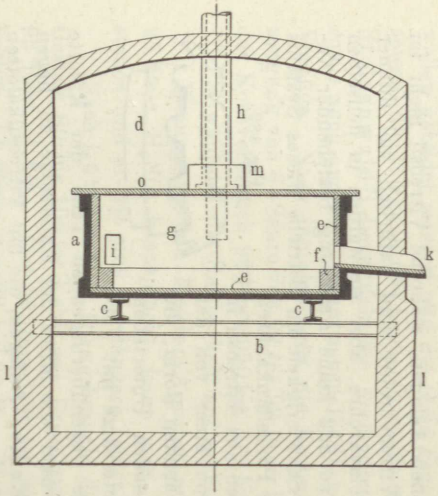
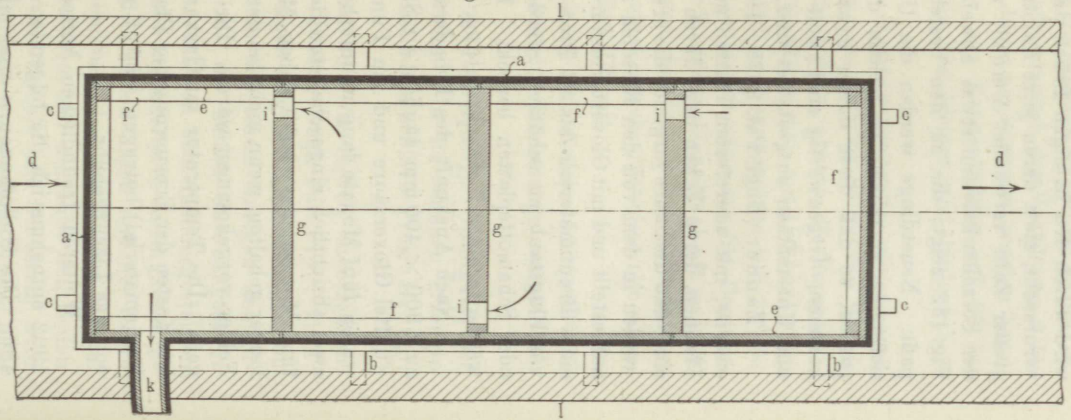


Fig. 485.



Löchern n, die durch die Steinzeugteile m vor Eindringen von Flugstaub geschützt sind. Falls man mehrere Pfannen zur Fabrikation von 97- bis 98proz. Säure miteinander verbinden will, so kann bei der letzten derselben der Steinzeugbelag des Bodens wegbleiben. Die Pfannen sind im Gaskanale d durch Schienen c und b frei aufgestellt. Die Speisesäure gelangt durch das in ein Eisenrohr eingekittete Porzellanrohr h in den Apparat, und die konzentrierte Säure wird durch den mit Steinzeug ausgelegten Gußschnabel k durch das Mauerwerk l hindurch hinausgeführt. Die abdestillierenden Dämpfe von Wasser und Säure gehen mit den Kiesofengasen in den Glovertum; ebenso bei Anwendung von Nitroabfallsäuren die Salpetergase. Man legt am besten einen Nebenkanal für das Röstgas an, um bei Reparatur und Reinigung der Pfannen ohne Betriebsstörung umschalten zu können. Der Gang ist fast automatisch, ohne besondere Aufsicht, mit völligem Wegfall von Brennmaterial. Die Anlagekosten sind sehr gering. Pro Quadratmeter Pfannenfläche erhält man in 24 Stunden 1500 bis 2400 kg Säure von

Fig. 486.

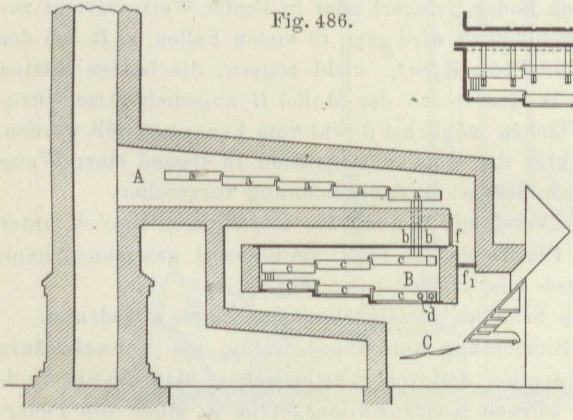
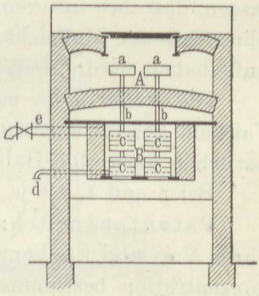


Fig. 487.

Fig. 488.



65,5° Bé, je nach der Hitze der Röstgase, der Vorkonzentration und der Vorhitze der Speisesäure. Wenn man den Apparat mit Vakuum betreiben wollte[1], so würde er natürlich noch viel mehr leisten; auch kann man ihn durch beliebige andere Feuerkanäle mit verlorener Wärme oder mit besonderer Feuerung betreiben. — In Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 8, verteidigt Zanner seine Anlage gegen die an ihr von Hartmann und Benker (ebend. 1906, S. 566) gemachten Ausstellungen.

Nach einem neueren Patente Zanners (D. R.-P. Nr. 260655), illustriert durch Fig. 486 bis 488, sind die zur Endkonzentration bestimmten offenen Konzentrationsgefäße in einer von Feuergasen möglichst umspülten, aber von ihnen abgeschlossenen Muffel untergebracht. Die Vorkonzentration findet zweckmäßig in zwei Reihen von Quarzkästen $a\,a$ statt, die im hinteren (oberen) Feuerraume A frei aufgestellt sind und durch Überläufe miteinander in Verbindung stehen. Wo es nicht auf große Reinheit der Säure ankommt, können diese Kästen offen bleiben, so daß die Säure darin auch von oben erhitzt wird. Die hierbei abgehenden Wasserdämpfe werden mit den Feuergasen

[1]) Vgl. Lüty und Niedenführ, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 256.

nach dem Kamin abgeführt. Wird auf große Reinheit der Säure gesehen, so werden die Kästen mit Deckeln aus dünnem Blech versehen, welche durch Kappen geschützte Öffnungen zum Abzuge des Wasserdampfes besitzen.

Die Vorkonzentration kann natürlich auch über der Feuerung, z. B. in Bleipfannen, in einem Rieselturm od. dgl., vollzogen werden.

Die Hauptkonzentration, d. i. die eigentliche Hochkonzentration, findet in der Muffel *B* statt. Die Muffel besteht aus in der Hitze säurebeständigem Material, z. B. aus säurefesten Steinen, Quarzgut, Gußeisen usw., ist vollkommen abgeschlossen und wird möglichst von allen Seiten durch die Feuergase beheizt. In der Muffel befinden sich offene Behälter *c*, z. B. Quarzkästen, welche die vorkonzentrierte Säure durch die Rohre *b* empfangen, weiter konzentrieren und alsdann durch die Rohre *d* nach außen gelangen lassen. Die bei der Hochkonzentration auftretenden Dämpfe verdünnter Säure werden durch das Rohr *e* zu der Kühlschlange oder dem Kondensationskasten abgeführt. Die Anzahl der Quarzkästen in der Muffel *B* richtet sich nach den Anforderungen, welche an die Endkonzentration gestellt werden. Die Kästen können aufgehängt, auf den Boden gelagert oder in beider Weise vereint zusammengestellt werden. Schließlich wird man in vielen Fällen, z. B. bei der Konzentration auf 97 bis 98 Proz. H_2SO_4, nicht zögern, die letzten Kästen (dann am besten in Guß) in den Boden der Muffel *B* abgedichtet so einzulassen, daß ihre unteren Flächen möglichst direkt vom Feuer umspült werden, ohne daß der Muffelcharakter der Hochkonzentration in irgend einer Weise aufgehoben wird. Letzterer Fall ist in der Zeichnung vorgesehen.

Die Muffel kann selbstverständlich auch für intensiveren Betrieb unter Vakuum gesetzt werden. Die Heizquelle, bei *C* als Planrost gezeichnet, kann natürlich auch eine Halbgas- oder Gasfeuerung sein.

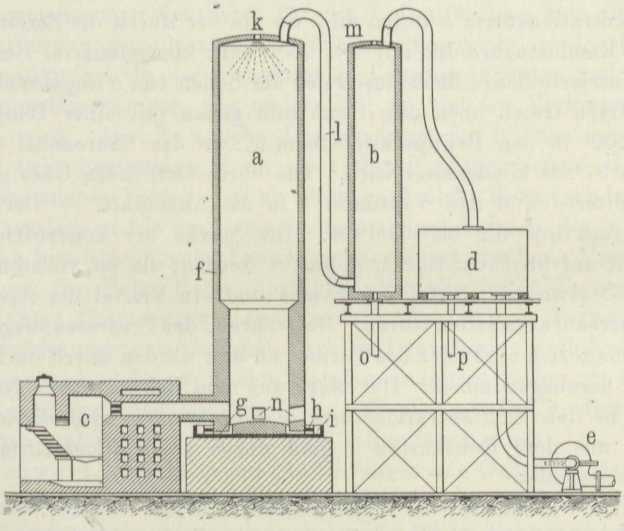
Bei *f* und f_1 ist je ein Schieber zur Regelung des Zuges angedeutet.

Patentanspruch: Einrichtung zur Konzentration von Schwefelsäure durch Vor- und Endkonzentration, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Endkonzentration bestimmten offenen Konzentrationsgefäße in einer von Feuergasen möglichst umspülten, aber von ihnen abgeschlossenen Muffel untergebracht sind.

Gaillard (D. R.-P. Nr. 192555; Engl. Pat. 23841, 1905; 12538, 1906; Österr. Pat. 27691 und 30457; Schweiz. Pat. 39050; Franz. Pat. 359442 und 367376; Amer. Pat. 856048 und 859757) konzentriert Schwefelsäure, indem er sie in feinen Strahlen oder als Sprühregen in einem Turme herunterlaufen läßt, in dem heiße Luft aus einer Koksfeuerung aufsteigt; ein zweiter Turm oder eine Kokskammer dient zur Zurückhaltung der von den heißen Gasen weggeführten Säure. Die Türme sind aus säure- und feuerbeständigem Materiale hergestellt; sie besitzen eine auswendige Bleiverkleidung, eine hydraulisch abgesperrte Decke und eine Siebplatte etwas über dem Boden; die sich dort sammelnde Säure wird durch eine Kaltwasserschlange gekühlt. Einzelheiten über dieses Verfahren werden im Chem. Trade Journ. **42**, 60 und von Lüttgen in Chem.-Ztg. 1910, S. 24, gegeben. Eine sehr eingehende Beschreibung des Verfahrens mit vielen Zeichnungen gibt Recke in Chem.-Ztg. 1910, S. 173 und 182, und wir geben hier einen Auszug davon. Es wird angegeben, daß damals (Ende 1909) über 100 solcher Apparate gebaut und in Betrieb gesetzt worden waren. Der Generator *c* (Fig. 489) wird mit Koks betrieben; er ist 3 m hoch, 4 m lang, 2,8 m breit und kostet 900 *M*. Der Konzentrations-

turm *a* ist 15,5 m hoch und besteht aus 15 Volvicringen, die ohne Mörtel oder Kitt übereinandergesetzt sind; er ist leer, ohne irgend welche „Füllung". Jeder Ring besteht aus acht Lavablöcken, die durch mit Blei umkleidete Eisenringe zusammengehalten werden. Die Blöcke haben Längsrinnen von *V*-förmigem Querschnitt, so daß überall da, wo zwei Blöcke aneinanderstoßen, ein Kanal von der Form: ◇ entsteht, der mit einem Kitt von Wasserglas und Volvicpulver gefüllt ist. Die innere Weite des Turmes ist am Boden 1,7 m, oben 2 m; die Dicke der Seitenblöcke ist 450 mm bei den Bodenringen, 400 mm bei dem vierten Ringe, 250 mm bei den drei nächsten Ringen, 200 mm bei den drei folgenden und 150 mm bei den drei obersten Ringen. Die Turmdecke besteht aus vier Volvicplatten mit einem Einlaß für die Mundstücke

Fig. 489.



des Sprühregens und einem 500 mm weiten Auslaß für die Abgangsgase. Der Boden des Turmes wird durch eine 400 mm hohe Schüssel, mit zwölf Auslässen für die heiße starke Säure gebildet. Die Säure wird durch einen 80 m langen Röhrenkühler gekühlt, der in der Bodenschüssel um den Turm herum eingesetzt ist.

Die Kosten eines solchen Konzentrationsturmes sind 20800 ℳ. Er steht in Verbindung mit einem Rekuperator *b*, bestehend aus einem 8 oder 10 m hohen, auswendig 1,5 m und inwendig 1,34 m weiten Turme, der auf einem hölzernen oder eisernen Rahmen so hoch aufgestellt ist, daß seine Spitze auf demselben Niveau, wie die des Konzentrationsturmes ist. Der kleine Turm *b* ist aus 4 mm starkem Blei hergestellt, gefüttert mit 80 mm dicken Steinzeugplatten und gestützt durch ein Gerüst aus Holz und Eisen. An der Decke sind zwei Zerstäuber und am Boden ein Säureauslaß angebracht. Der Turm *b* ist mit dem Konzentrationsturm *a* durch eine Volvic- oder Steinzeugröhre *l* von 500 mm Durchmesser verbunden, die von *a* oben abgeht und in *b* unten einmündet; er kostet etwa 1600 ℳ. Dann folgt ein Koksfilter *d*, bestehend aus einem Holzkasten mit Bleifutter, 3 m hoch, 7 m lang und 5 m breit, in das die Gase oben eintreten und woraus sie unten austreten. Der Koks ruht

auf einem Roste von säurefesten Ziegeln und ist in abgestuften Größen eingesetzt, nämlich 60 bis 100 mm am Boden bis auf 5 bis 15 mm an der Decke. Das Filter kostet 3400 ℳ. Zuletzt kommt der Ventilator *e*, dessen Gehäuse aus Blei und dessen Flügel aus Eisen bestehen, mit einem Ebonitfutter zum Schutz gegen die Säure; Eintrittsrohr 400 mm, Austrittsrohr 400 × 290 mm; 650 Umdrehungen pro Minute; Kraftverbrauch 1 PS; Kosten 990 ℳ. Ferner sind noch zwei Säuredruckkessel vorhanden, die 2300 ℳ kosten. Gesamtkosten der Anlage 30640 ℳ.

Die Arbeit damit wird wie folgt ausgeführt. Der Gasgenerator *c* wird alle zwei bis drei Stunden mit Koksstückchen von 40 mm beschickt. Der Koks soll trocken und frei von nicht verkokter Kohle sein, die der Säure eine braune Färbung erteilen würde. Das Gas trifft mit durch einen Schamotterost vorgewärmter Luft zusammen; die entstehende Flamme tritt bei *g* in den Konzentrationsturm *a* unten ein, wo sie der durch die Zerstäuber *k* fein verteilten Kammersäure und auf $4^1/_2$ bis 5 Atm. komprimierter Luft begegnet. Die konzentrierte Säure fließt durch den am Boden von *a* angebrachten Kühler ab. Die Gase treten oben aus *a* aus und gehen mit einer Temperatur von 100 bis 200° in den Rekuperationsturm *b*, wo der Säurenebel teilweise zu Säure von 57° Bé kondensiert wird. Die übrig bleibenden Gase gehen durch das Koksfilter *d* und den Ventilator *e* in die Außenluft. — Der Verlust an Säure beträgt nur 0,2 bis 0,3 Proz. Die Stärke der konzentrierten Säure kann leicht auf 98 Proz. H_2SO_4 gebracht werden; sie ist vollständig farblos und enthält etwa ein Drittel des Eisens und ein Viertel des Arsens, die in der Kammersäure enthalten waren. Die während des Prozesses ausgeschiedenen Salze sammeln sich am Boden des Turmes an und werden durch die Reinigungsöffnung *n* herausgenommen. Die Säure aus dem Rekuperator *b* (57° Bé) geht entweder in den Konzentrationsturm *a* zurück oder wird direkt verkauft; die Säure aus dem Kokskasten *d* geht durch einen Gloverturm oder wird sonstwie verwendet.

Gaillard garantiert die folgenden, durch sein Verfahren, wenn man mit Kammersäure von 54° Bé beginnt, zu erhaltenden Resultate:

Produktion in 24 Stunden	Prozentgehalt der erhaltenen Säure an H_2SO_4	Verbrauch an Koks in Prozenten der erzielten Säure
4 bis 6 t	97 bis 98	20 bis 25
8 bis 10 t	92 „ 93	8 „ 12
30 t	60° Bé	3 „ 6

Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Kosten des Verfahrens pro Tonne der produzierten Säure.

	Säure von 97 bis 98 Proz. ℳ	Säure von 95 bis 96 Proz. ℳ	Säure von 93 bis 94 Proz. ℳ	Säure von 60° Bé ℳ
Löhne	$4^1/_2$	4	$2^1/_2$	1
Bewegung des Gases und der Säure . . .	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_3$	$^1/_{10}$ bis $^1/_5$

Reparaturen sind hauptsächlich für die bleierne Kühlröhre erforderlich; der Prozeß ist noch nicht lange genug im Gange, um etwas über die anderen Teile der Anlage auszusagen.

Im Jahre 1911 sollen etwa 100 solcher Apparate im Gange gewesen sein.

Einen großen Vorteil gewinnt man für das Gaillard-Verfahren (wie auch für viele andere Fälle), wenn man die gewöhnlichen Koksgasgeneratoren durch die Zahnschen Druckgaserzeuger ersetzt, die in den D. R.-P. Nr. 190660 und 237238 beschrieben sind und von der Firma: Ingenieur Zahn, Technisches Bureau, Berlin W. 15, Darmstädterstr. 10, geliefert werden. Bei diesen ist eine Druckanlage vorhanden, bestehend aus einem Gasdrücker und einem Luftdrücker, die miteinander verbunden sind, so daß man die Drucke von Gas- und Verbrennungsluft gegeneinander abstimmen und eine vollständige Verbrennung unter möglichst geringem Luftüberschusse erzielen kann, was bei einem gemeinsamen Ventilator für die Luftzuführung zum Gaserzeuger und zur Verbrennungsstelle nicht mit Sicherheit erreicht werden kann, weil immer Schwankungen in der gemeinsamen Leitung auftreten und einmal zu viel Luft zum Gaserzeuger, das andere Mal zu viel zur Verbrennungsstelle hinströmen wird. Der Zahnsche Druckgaserzeuger ist ein kontinuierlich arbeitender (was heutzutage allein als rationell anzusprechen ist) und hat noch den besonderen Vorteil, daß als Brennstoff nicht Koks, sondern Kohlen verwendet werden, so wie auch verschiedene andere Vorteile, die in einer von obiger Firma herausgegebenen Broschüre ausgeführt werden. Man kann ihn übrigens auch für Holz, Koks, überhaupt für alle festen Brennstoffe verwenden. Dieser Gaserzeuger stand gegen Ende 1913 in Verwendung für sieben Schwefelsäurekonzentrationen nach Gaillard, eine nach Keßler, eine nach Hartmann und Benker, eine Bleipfannenkonzentration mit Unterfeuer und vier Konzentrationen mit Oberfeuer, die alle mit Kohle statt Koks befeuert werden und trotzdem eine äußerst reine Säure geben.

Stolzenwald[1]) macht gegen das Verfahren von Gaillard den Einwurf, daß man die Säure mit größter Sorgfalt filtrieren müsse, um nicht den Zerstäuber zu verstopfen und dadurch auch den Mantel des Turmes zu beschädigen. Die Lebensdauer der Anlage betrage etwa sechs Jahre. Die Kosten derselben sind weit höher als die einer Anlage nach dem Keßler-System, und man verbraucht mehr Koks als bei dem letzteren. Ganz sicher könne man sie nicht zur Regenerierung der Abfallsäuren von der Petroleumraffinierung usw. verwenden. Nach Stolzenwald wäre der einzige Weg, aus derartigen Abfallsäuren eine Säure von 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 zu gewinnen, das in seinen D. R.-P. Nr. 212000 und 213589 beschriebene Verfahren (oben S. 1163).

Düron[2]) widerspricht Stolzenwald in mehreren Punkten. Nach ihm kann man Säure von 97 bis 98 Proz. direkt und in ökonomischer Weise sowohl durch den Apparat von Keßler, wie durch den von Gaillard herstellen. Bei dem System von Keßler sind die Kosten ein wenig geringer als bei dem alten System. Der Gaillardsche Apparat, der de facto ein Glovertum aus Volviclava ohne Füllung ist, dauert viel länger als sechs Jahre; diese Lava wird durch die Verunreinigungen der Schwefelsäure nicht angegriffen und diese Säure braucht keine Filtration, um durch Öffnungen von 4 bis 6 mm hindurchzugehen. Ein solcher Apparat zur Produktion von 8 bis 9 t Säure

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1976. — [2]) Ebend., S. 2307.

von 97 bis 98 Proz. kostet 45000 bis 50000 ℳ und verbraucht 15 bis 17 kg Koks und $^1/_2$ bis $^3/_4$ PS für den Ventilator, wie es durch viele Zeugnisse in seinem Besitze nachgewiesen werde. (Düron ist Oberingenieur der Firma E. Hartmann, früher Hartmann und Benker.) Der Keßler-Apparat gestattet ebenfalls eine Konzentration bis auf 97 Proz., aber verbraucht viel mehr Brennmaterial (30 Proz.) und liefert nur 4 t pro Tag. Der verbesserte Keßler-Apparat (System Teisset-Prat, oben S. 1182) zeigt nicht so viel Vorteile, als man erwartet hatte. Die Verwendung von Volviclava erheischt andere Einrichtungen als die von Bimsstein, da ihre mechanische Widerstandskraft geringer ist. Solch ein neuer Apparat kostet 45000 bis 47000 ℳ für eine Tagesproduktion von 4 t Säure von 97 bis 98 Proz., bei einem Verbrauche von 22 Proz. Koks und 10 bis 12 PS für den Ventilator. Eine andere Verbesserung des Keßlerschen Apparates ist von Düron selbst gemacht worden und hat sich in einer größeren Anzahl von Fällen bewährt; für die Produktion von 5 bis 6 t Säure von 97 bis 98 Proz. kostet er 21000 ℳ und verbraucht 16 bis 18 Proz. Koks und 4 PS.

Nach dem 49. Berichte der englischen Alkali-Inspektoren für das Jahr 1912, S. 14, stand der Gaillard-Turm dort in vielfachem Gebrauche, mit zufriedenstellenden Ergebnissen; nur in einer Fabrik hatte man Schwierigkeiten mit den Austrittsgasen, die man aber durch Einrichtung von weiteren Kondensationsapparaten zu überwinden hoffte. Auch der 50. Bericht (für 1913), S. 12, spricht sehr günstig davon.

A. G. Düron in Wiesbaden (Franz. Pat. 430145) reichert die Schwefelsäure durch SO_3 an, das durch die Dissoziation eines Teiles der konzentrierten Säure mittels heißer Luft erhalten wird. Die überschüssige Hitze der Luft wird dann zur Konzentration der verdünnten Säure in einem „Konzentrator“ und einem „Regenerator“ verwendet; die letzten Spuren von Säure werden der Luft durch einen Kondensator entzogen. Der Regenerator liefert verdünnte Säure, die man durch das heiße Gas konzentriert, und ein Teil dieser Säure wird dann in dem untersten Teile eines „Regenerator“turmes zur Absorption von Wasser aus dissoziierten Säuredämpfen verwendet, während der Turm oben mit Säure von 96 bis 98 Proz. und aus dem Konzentrator für die Absorption von SO_3 aus diesen Dämpfen gespeist wird. Der Konzentrator erhält die meiste von dem (darüber aufgestellten) Regenerator kommende Säure und ist so eingerichtet, daß die heiße Luft in diesen Schichten schnell über die Oberfläche der Säure hinwegstreicht, ohne diese aufzurühren. Man könne auf diesem Wege Monohydrat und sogar Oleum erhalten. Nach Dürons D. R.-P. Nr. 257559 und 257573; Franz. Pat. 453733 und 453742; Engl. Pat. 3444, 1913; Österr. Pat. 62173 werden die Heizgase in parallelen Abzweigungen senkrecht zu der Richtung des Säurestromes über diesen hinweg geleitet, wobei die Säure der Wirkung des Gasstromes mehrfach ausgesetzt wird. Zwei an den Längsseiten des Konzentrators angeordnete, in der Längsrichtung derselben verlaufende Gaskanäle, welche durch vermittelst der Scheidewände gebildete Querkanäle verbunden sind, sind abwechselnd an den Einführungskanal bzw. den Abführungskanal angeschlossen. In der Längsrichtung des Konzentrators verläuft ein Säurekanal, oberhalb dessen die mit ihm in Verbindung stehenden, rechtwinklig dazu verlaufenden Gasquerkanäle liegen. — Als besondere Vorteile seiner Apparate beansprucht Düron namentlich auch den Fortfall der Destillatsäure, der Bleipfannen und der Säuredämpfe, sowie

die zweckmäßige Konstruktion des zur Erzeugung der Heizgase dienenden Gasgenerators, und die gegenüber anderen Systemen (von Gaillard und Keßler) erheblich geringeren Anlagekosten. Er ändert auch bestehende Keßler-Apparate nach seinem Systeme um, das schon in einer größeren Anzahl von Fabriken in Deutschland und im Auslande ausgeführt ist.

In seiner neuesten illustrierten Preisliste macht Düron folgende Angaben über die Konzentration von Kammersäure (51 bis 53° Bé) auf konzentrierte Säure:

System	Konzentration Proz.	Leistung in 24 Stunden kg	Brennstoffverbrauch Proz.	Kraftverbrauch HP	Anlagekosten ℳ
Düron	auf 92 bis 93	12 750	6,8	2 bis $2^1/_2$	22 000 bis 25 000
	„ 97 „ 98	6 100	13,5		
Gaillard	„ 92 „ 93	12 500	8 bis 9	$1^1/_2$ „ 2	50 000 „ 55 000
	„ 97 „ 98	6 800	16,5		
Keßler	„ 92 „ 93	10 700	9 bis 10	11 „ 12	30 000 „ 35 000
	„ 97 „ 98	4 000	20 „ 22		

Für Fälle, wo sich Krusten von Ferrisulfat bei der Konzentration von Säuren bilden, modifizieren Löwy und Klagsbrunn (Österr. Pat.-Anm. A. 6792 von 1909) den Betrieb der Gaillardschen Türme dadurch, daß sie die am Boden anlangende heiße Säure in einer dort aufgestellten säurefesten Schale sammeln und sie von da in einen auswendigen Klärapparat laufen lassen, aus dem die geklärte Säure in einen anderen, von heißen Generatorgasen umgebenen Konzentrationsapparat geht, ehe sie in den Turm eintritt.

Das Schwedische Nitro-Syndikat in Stockholm (Engl. Pat. 10591, 1908) will konzentrierte Säuren kontinuierlich in einer senkrechten Kolonne aus säurefestem Material, mit Füllung von Stücken aus ebensolchem Material, erzeugen, welche Kolonne sowohl von außen wie inwendig durch einen Strom von heißen Gasen erhitzt wird.

Proelss (Amer. Pat. 989537) beschreibt einen Apparat zur Darstellung von konzentrierter Schwefelsäure, bestehend aus einer Denitrierungskammer, einer Konzentrationskammer, einem Kühlapparate, Leitungen für Kiesbrennergas in diese Kammern und zur Führung der Gase aus den Kammern in Kühlapparate. Die Gase aus diesem gehen in die Bleikammer. Der Apparat ist eine Verbesserung des in früheren amerikanischen Patenten 960702, 963174, 963175 und 967174 beschriebenen.

Lüttgen[1]) weist darauf hin, daß man Volvictürme, in denen ein Sprühregen von Kammersäure behufs deren Konzentration durch heiße Gase erzeugt wird, mit sehr reiner Säure gespeist werden müssen, um häufige Verstopfungen des Zerstäubers zu vermeiden. Verbrauch an Koks für 1 t Säure von 92 bis 93 Proz. = 110 bis 120 kg. Die Reparaturkosten müssen ziemlich hoch sein.

R. C. Forster[2]) empfiehlt für die Konzentration von Schwefelsäure durch heiße Gase Kestners neuen, aus Hartblei hergestellten Hochdruckventilator, er ist wirksamer und billiger als die bisher von Keßler und sonst benutzten Ventilatoren.

[1]) Chem.-Ztg. 1910, S. 23. — [2]) Ebend., S. 734.

Kaesmacher (Engl. Pat. 2382, 1908; Franz. Pat. 386783) gewinnt die bei der Konzentration von Schwefelsäure entweichende Salpetersäure durch feine Verteilung der Säure mittels eines säurebeständigen Materials in einem passenden Turme, wo sie der Wirkung von heißer Luft ausgesetzt wird.

F. Girod (Engl. Pat. 17158, 1911) konzentriert Schwefelsäure zuerst in Bleipfannen bei 150 bis 160°, und setzt sie dann in fein verteiltem Zustande dem gleichzeitige Einflusse von heißer Luft und tiefem Drucke aus.

Der Turmkonzentrationsapparat von Stoffmehl (Franz. Pat. 460627) bietet nichts wesentlich Neues[1]).

Ein Verfahren zum Konzentrieren von Schwefelsäure in gußeisernen Apparaten unter Vorkonzentrieren der einlaufenden schwachen Säure durch die bei der weiteren Konzentration sich bildenden Säuredämpfe beschreiben die Galizische Karpathen-Petroleum-Aktiengesellschaft vormals Bergheim und MacGarvey und Adalbert Gallen (D. R.-P. Nr. 271625; Österr. Pat. 60565).

Sohlmann und Wilson (Amer. Pat. 1009196) verwenden einen Turm, durch dessen Mittelachse mit Bimsstein u. dgl. gefüllte Rohre hindurchgehen. Durch den Turm gehen heiße Abgase einer Feuerung und heiße Luft.

John Harris (Engl. Pat. 7728 von 1912) verwendet Apparate aus geneigten Rohren in Kaskadenform.

Bernutat (D. R.-P. Nr. 281133) führt die zu konzentrierende Säure durch eine Anzahl von der Reihe nach miteinander verbundenen Abteilungen im Gegenstrom zu heißen Gasen, wobei die erste Abteilung auch noch mit der dritten und die zweite mit der ersten durch besondere Kanäle für die Säure in der Weise verbunden sind, daß Säure aus der dritten und zweiten Abteilung nach der ersten zurücklaufen kann.

Konzentration von Schwefelsäure im luftverdünnten Raume.

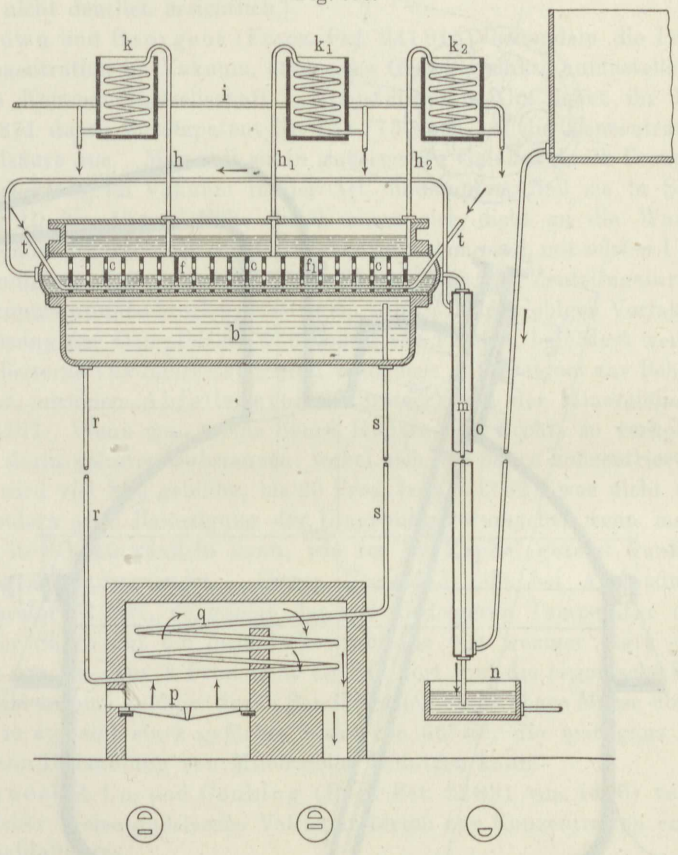
Eine sehr interessante, mit Field schen Röhren arbeitende Konzentrationsmethode bildete einen Teil eines sinnreichen, aber allzu komplizierten Systems der Schwefelsäurefabrikation, das von De Hemptinne in Brüssel erfunden worden und in unserer 1. Auflage, Bd. 1, S. 470 bis 475 beschrieben und abgebildet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

Von neueren Formen von bleiernen Vakuumapparaten wollen wir denjenigen von Krell anführen (D. R.-P. Nr. 118880, Fig. 490). Die Säure fließt durch ein Bleirohr *a*, das in dem Ölbade *b* liegt und das inwendig

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 76.

gegen den Atmosphärendruck durch Scheidewände *cc* abgesteift ist, welche die Säure im Zickzackstrome zu fließen zwingen, während im oberen Teile Kommunikationen *d* für die Dämpfe bestehen. Am Boden des Rohres *a* liegt ein durchlöchertes Rohr *t*, durch welches heiße Gase zur Beschleunigung der Konzentration eingeführt werden können. Die nicht durchbohrten Zwischenwände *ff'* steifen das Rohr ab und teilen den Dampfraum in drei

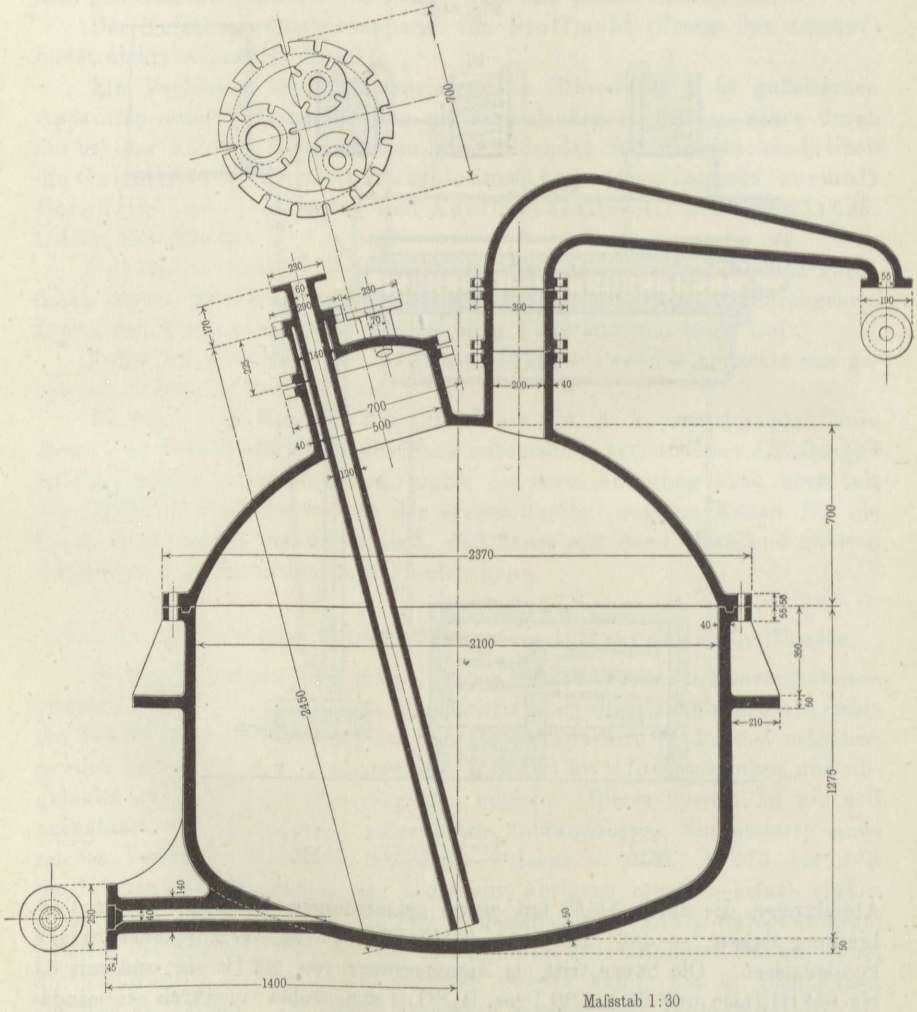
Fig. 490.



Abteilungen, die durch *hh'h''* mit einem gemeinsamen Vakuumrohr *i* in Verbindung stehen, so daß die Kühler *kk'k''* Säuren von verschiedener Stärke kondensieren. Die Säure tritt als Kammersäure von 50° Bé ein und mit 64 bis 65° Bé [also nur 86 bis 90 Proz. H_2SO_4!] aus, wobei sie durch ein mindestens 5 m langes Abfallrohr *m* in einen Sammler *n* tritt. Indem man *m* mit dem Mantel *o* umgibt, nutzt man die Hitze der ausfließenden Säure zur Vorwärmung der Kammersäure aus. Das Ölbad *b* wird indirekt durch die Schlange *q* erwärmt, welche in der Feuerung *p* liegt, und an beiden Enden *rs* mit dem Ölbad in der Art verbunden ist, daß fortwährende Zirkulation stattfindet. [Nach Privatnachrichten verwendet Krell ein mit etwas Kupfer legiertes Blei, wie es nach den Versuchen von Lunge und E. Schmid, S. 357, allerdings für höhere Temperaturen und Konzentrationen rätlich ist.] Nach einem weiteren Patente von Krell (D. R.-P. Nr. 166557; Österr.

Pat. 21305) verwendet man eiserne, in einem Bleibade liegende Röhren, an deren Enden Stutzen zur Entfernung des Schlammes während der Arbeit angebracht sind. Eine Verbesserung enthält sein D. R.-P. Nr. 176944; Franz. Pat. 363604, wonach die Säure nur mit abgeschrecktem, weißem Gußeisen in Berührung kommt.

Fig. 491.



Maßstab 1:30

Man verwendet auch Gußeisenretorten zur Konzentration der Schwefelsäure bei vermindertem Luftdruck, indem man von solchen Konzentrationen ausgeht, bei denen Gußeisen nicht angegriffen war. Fig. 491 zeigt solche Retorten, wie sie in Deutschland mit Erfolg angewendet werden und sehr hochgrädige Säure liefern. Eine solche Retorte wiegt 7500 kg.

J. Meyer (D. R.-P. Nr. 71580) kombiniert ein bleiernes mit einem eisernen Gefäße; das letztere, in das die Säure schon verstärkt eintritt, steht mit der Luftpumpe in Verbindung. Die Pfanne besitzt einen schwach nach

abwärts geneigten Boden; die Säure kommt in verdünntem Zustande nur mit Blei, in konzentriertem mit Eisen (oder Platin) in Berührung. An den Konzentrationsapparat wird zweckmäßig ein Destillationsapparat in der Weise angeschlossen, daß dieser unter dem gleichen Vakuum steht und die konzentrierte Säure kontinuierlich durch ein Heberohr in denselben übertritt. [Die Art, wie hier die stets empfundene Schwierigkeit des geringen mechanischen Widerstandes von Blei gegen den äußeren Luftdruck überwunden werden soll, ist nicht deutlich ersichtlich.]

Brown und Georgeot (Franz. Pat. 241815) behandeln die Prinzipien der Konzentration im Vakuum, ohne neue Gesichtspunkte aufzustellen.

Die Kommanditgesellschaft L. Kaufmann & Co. dehnt ihr D. R.-P. Nr. 129871 durch Zusatzpatent Nr. 134773 auch auf die Konzentration von Schwefelsäure aus. Man soll sie in gußeisernen Gefäßen durch Dampfmantel oder Gasheizung im Vakuum in der Art eindampfen, daß sie in Schichten von nur 10 bis 15 mm Höhe durch einen sich dicht an die Wandungen schmiegenden Rührer über die Heizflächen getrieben wird, mit solcher Umfangsgeschwindigkeit, daß die konzentrierte Säure durch ihre Zentrifugalkraft trotz des Vakuums ununterbrochen austreten kann. Durch obiges Verfahren soll die Ablösung der Dampfblasen von den festen Flächen befördert werden.

Gußeiserne Vakuumretorten sind besonders gut geeignet zur Behandlung von sehr unreinen Abfallsäuren (Säureteer) von der Mineralölindustrie; vgl. S. 1161. Wenn man solche Säure längere Zeit kocht, so verkohlen die meisten darin gelösten Substanzen, wobei sich die Säure konzentriert. Aber hierbei wird viel SO_2 gebildet, bis 20 Proz. (vgl. S. 1162), was nicht nur Verlust, sondern auch Belästigung der Umgebung verursacht, wenn man nicht die SO_2 in SO_3 umwandeln kann, wie im 11. Kapitel gezeigt werden wird, oder sie sonst verwendet. Dieser Übelstand fällt bei Anwendung von Vakuumretorten fort, da infolge der viel niedrigeren Temperatur die Wirkung der Säure auf die organische Substanz viel weniger stark und von anderer Art ist. Nur 3 Proz. geht als SO_2 fort und die organische Substanz geht meist in eine kohlige, durch Sandfiltration entfernbare Masse über. Man kommt so auf eine stark gefärbte Säure von 66° Bé, die man ganz gut von neuem zur Behandlung von Mineralölen benutzen kann.

Kynoch & Co. und Cocking (Engl. Pat. 28891 von 1896) verwenden in ähnlicher Weise gußeiserne Vakuumretorten zur Konzentration von Nitroglycerinabfallsäure.

Die Gräflich von Landsberg-Velen und Gemensche Chemische Fabrik, Berg- und Hüttenwerke, G. m. b. H. in Düsseldorf (D. R.-P. Nr. 252373; Franz. Pat. 432873; Engl. Pat. 17158 von 1911; Österr. Pat. 59310) unterwirft die Schwefelsäure zunächst einer Vorkonzentration auf etwa 61° Bé bei etwa 150 bis 160°. Diese Säure wird dann in fein zerteilter Form, z. B. durch Zerstäuber, in einen Turm oder eine gleichartige Vorrichtung eingeführt, worin ein Minderdruck herrscht. Die diesen Minderdruck erzeugende Leitung ist oben an die turmartige Kondensationsvorrichtung angeschlossen und führt die säurehaltigen Wasserdämpfe einem oder mehreren Kühlern zu, worauf die Abdämpfe zwecks Absorption noch durch Kalkmilch oder eine andere Base hindurchgeführt werden. Die Schwierigkeiten, welche der Konzentration größerer Mengen von Schwefelsäure unter Minderdruck bisher entgegenstanden, namentlich das Auftreten explosions-

artiger Erscheinungen, sowie die Anwendung komplizierter Vorrichtungen, werden hierdurch beseitigt.

Die Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab (Franz. Pat. 459092) läßt die Schwefelsäure aus einem Erhitzer durch einen Turm gehen, wo sie einem Strome von heißer Luft oder anderen Gasen begegnet, und dann in den Erhitzer zurück. Man kann eine Reihe von Erhitzern und Türmen verwenden und dadurch die Konzentration fortschreitend bis zu einer gewünschten Grenze in jedem Apparate steigern.

Konzentration von Schwefelsäure durch Kristallisation.

Nach A. D. Donck[1]) erhält man kristallinisches Hydrat von der Formel H_2SO_4, H_2O dadurch, daß man 40 Tle. Bleisulfat oder Bariumsulfat mit 60 Tln. Schwefelsäure von 85 Proz. H_2SO_4 mischt und bei 0° über Nacht stehen läßt. Ein Teil der auf diesem Wege gewonnenen kristallinischen Masse wird dann dazu verwendet, eine neue Menge von 85proz. Säure zu „inokulieren", die man ebenfalls über Nacht auf 0° gehalten hatte und die nun schnell kristallisiert. Diese Kristalle sind monoklinisch. In ähnlicher Weise erhält man kristallinische Säure von der Formel H_2SO_4 dadurch, daß man Säure von 99,9 Proz. H_2SO_4 mit einem Teile des erstarrten Gemisches von 60 g Schwefelsäure von 99,9 Proz. und 40 g Bleisulfat „inokuliert". Doch ist das kristallinische H_2SO_4 schwerer zu erhalten als kristallinisches H_2SO_4, H_2O und entsteht nicht, wenn die Ausgangssäure schwächer als 99,5 Proz. ist.

Konzentration der Schwefelsäure durch Elektrizität.

Hierüber stellt Bucherer[2]) Berechnungen an. Um 100 kg 66gräd. Säure aus 117 kg 60gräd. zu produzieren, muß man 32679 große Kalorien aufwenden, was

$$\frac{32679 \times 4{,}2 \times 10^3}{736 \times 3600} = 44{,}2 \text{ elektr. Pferdekraftstunden}$$

entspricht, oder die elektrische Pferdekraftstunde zu 4 ₰ gerechnet, 20 ℳ pro Tonne (im Großbetriebe). Weitere Schätzungen der Stromstärke und elektromotorischen Kraft, der Platinoberfläche usw. sollen hier übergangen werden, da alles rein hypothetisch ist.

Häußermann und Niethammer[3]) haben praktische Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Gleichstrom ist vollständig ausgeschlossen, wie zu erwarten war, weil dabei eine Elektrolyse nicht zu vermeiden ist. Bei Wechselstrom konnte dies allerdings vermieden werden und die Konzentration gelang sehr gut, erforderte aber pro Kilogramm 1490 Wattstunden. Selbst wenn sich dies im Großbetriebe erheblich billiger stellen sollte, so wäre doch an eine Verwendung der durch Elektrizität zu erzeugenden Wärme für den vorliegenden Fall nicht zu denken.

Peuchen und Clarke (D. R.-P. Nr. 83526) wollen Schwefelsäure (und Essigsäure) durch den elektrischen Strom sowohl von Verunreinigungen be-

---

[1]) Chem. Weekblad **10**, 956; Chem. Abstr. Amer. Chem. Soc. 1914, S. 1926. — [2]) Chem.-Ztg. 1893, S. 1597. — [3]) Ebend., S. 1907.

freien als auch konzentrieren, sogar schließlich bis zur Destillation, und wollen dazu in der siedenden Säure mechanisch um eine hohle Welle rotierende Elektroden anwenden.

Wacker (Engl. Pat. 3183 von 1895) will Schwefelsäure durch Elektrolyse unter Zufuhr von SO_2 konzentrieren.

Johnson (Amer. Pat. 825957) konzentriert SO_2-haltige Schwefelsäure durch eine elektrolytische Behandlung, wobei das SO_2 oxydiert wird; von diesem wird fortwährend mehr eingeführt.

Schutz gegen Lecken der Säure in das Kühlwasser.

Will (D. R.-M. Nr. 416830) bringt in dem Kühlwasser zwei Zinkplatten an, die durch Kammern oberhalb des Wasserspiegels befestigt sind, und die im Falle von Lecken von Säure in das Wasser durch die eintretende Elektrolyse eine Warnungsklingel ertönen lassen.

Allgemeine Bemerkungen.

Loew[1]) macht Angaben über die Leistung verschiedener Konzentrationssysteme für Schwefelsäure. Bei Platinapparaten steht die Leistung im umgekehrten Verhältnisse zur Stärke der Destillatsäure; je stärker diese ist, desto weniger starke Säure erhält man, obwohl man im ersten Falle sogar mehr Brennmaterial verbraucht. Daher sind Vorrichtungen, wie der gewellte Boden von Prentice oder Scheidewände im Inneren langer Retorten, welche die Mischung der dünnen Einflußsäure mit der starken Einflußsäure vermindern, von Nutzen in dieser Beziehung. Im Falle der Konzentration durch heiße Luft oder Feuergase können wir die Menge des zu verwendenden Brennmaterials berechnen, wenn wir die entsprechenden Daten kennen. Wenn z. B. das Gas mit einer Temperatur von 80° austritt und mit Dampf gesättigt ist, so wird man 6,12 Tle. Kohlenstoff brauchen, um 100 Tle. Säure von 95,6 Proz. H_2SO_4 aus der entsprechenden Menge Säure von 64,5 Proz. zu erhalten, wenn die letztere mit 20° eintritt und die erstere siedend austritt. Brennmaterial, das bei der Verbrennung Wasserdampf liefert, ist weniger gut als Koks.

Fabrikation von Schwefelsäure-Monohydrat.

Für manche Zwecke braucht man eine fast oder gar kein Wasser enthaltende, der Formel H_2SO_4 möglichst nahe entsprechende Säure. Eine solche ist sehr nützlich bei gewissen Nitrierungs- und Sulfurierungsarbeiten, wie sie namentlich bei der Fabrikation von Sprengstoffen und gewissen Farbstoffen vorkommen. Der Bedarf daran ist oft so groß gewesen, daß viele Fabrikanten sich ein solches Monohydrat aus gewöhnlicher 66gräd. Säure und rauchendem Oleum zusammensetzen, in welchem Falle das im Oleum enthaltende SO_3 sich mit dem in der 66gräd. Säure enthaltenen Wasser zu H_2SO_4 verbindet. Dies war früher ein kostspieliges Verfahren, wie die in der 2. Aufl., S. 680 f. angestellte Berechnung zeigt, und dies führte mich selbst zur Ausarbeitung eines anderen Verfahrens, welches freilich heutzutage bei der Verbilligung des Anhydrids durch die Entwickelung der Kontakt-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 289.

Fig. 492.

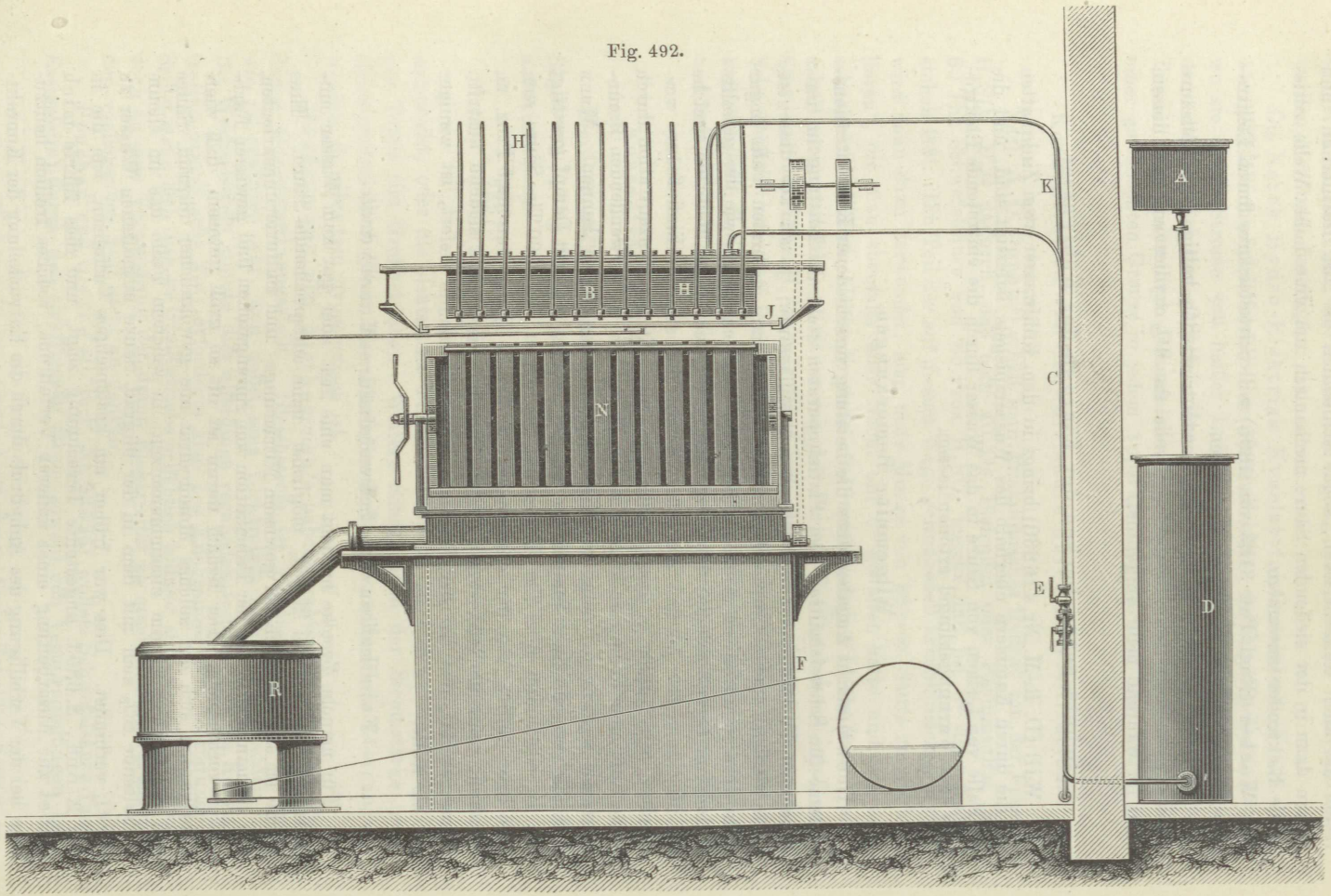


Fig. 493.

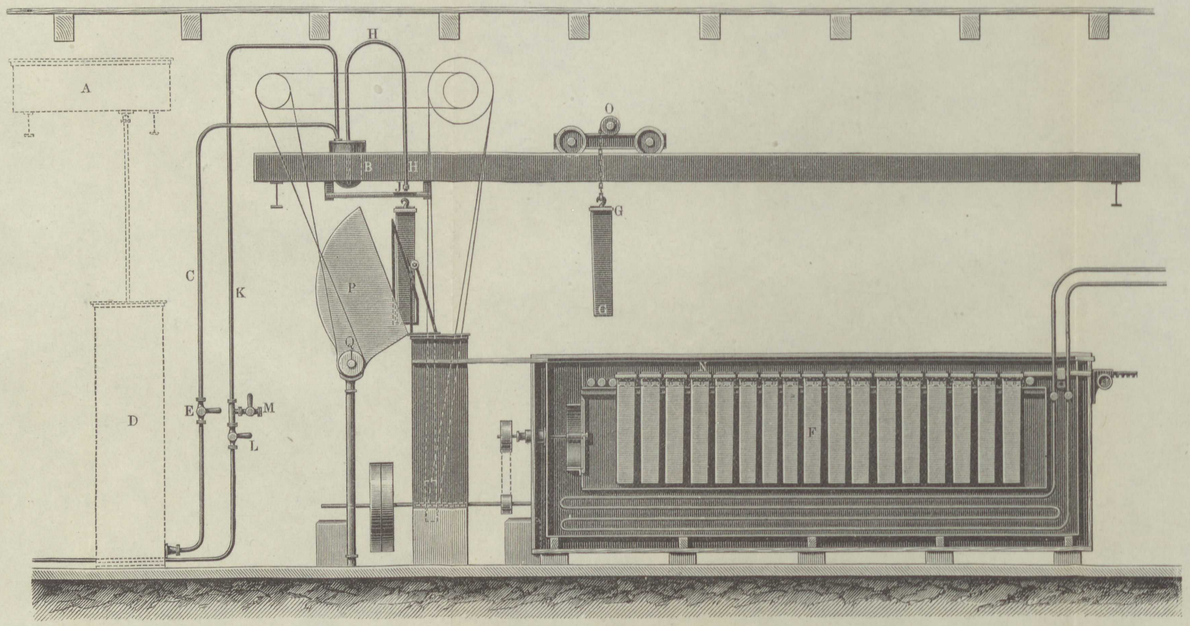
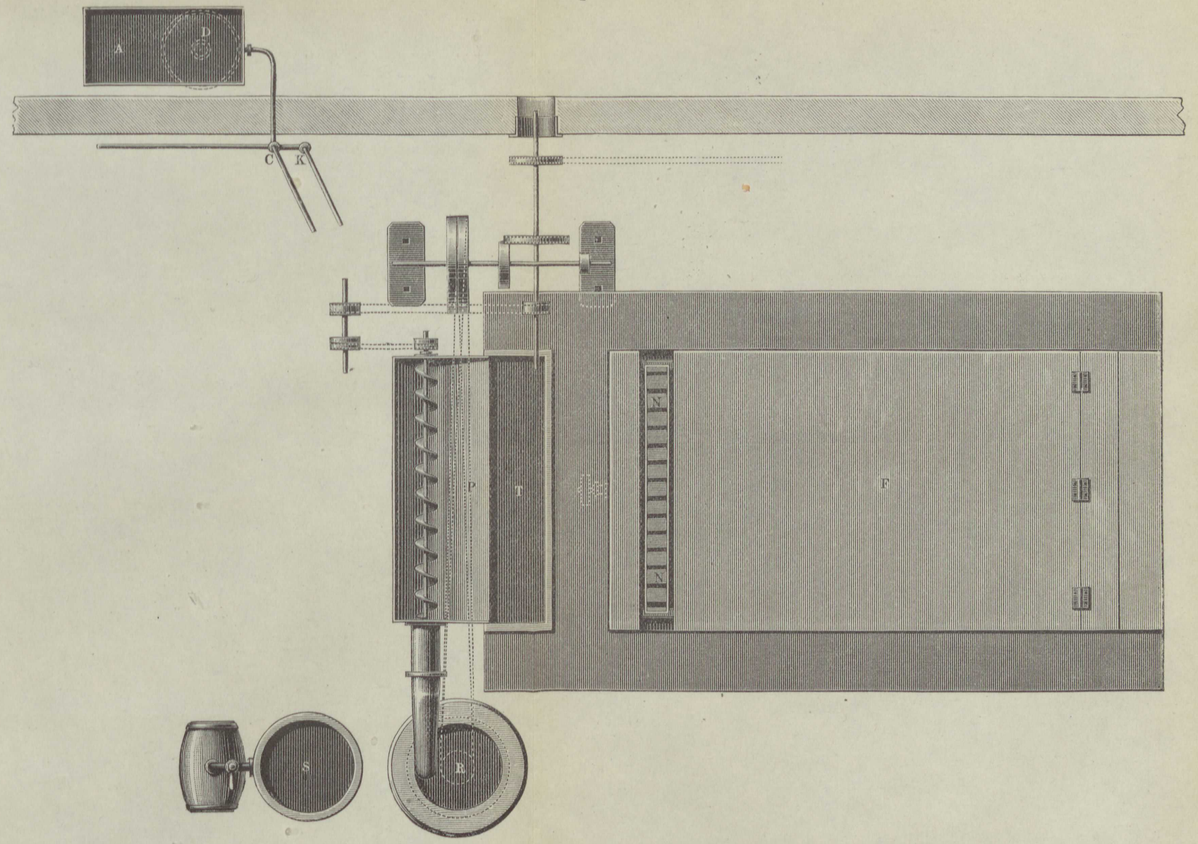


Fig. 494.



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

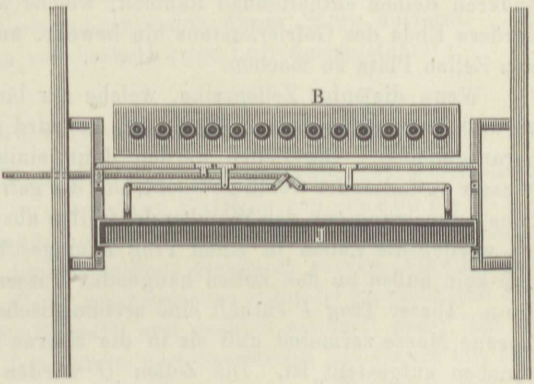
verfahren nicht mehr rentabel sein dürfte, aber doch, als auf einem neuen Prinzipe beruhend, hier beschrieben werden soll.

Mein Vorschlag bestand darin, das Monohydrat aus guter konzentrierter Säure durch Ausfrieren zu gewinnen (D. R.-P. Nr. 24402), und ist in mehreren Fabriken in verschiedenen Ländern mit Erfolg ausgeführt worden. Die hierzu anzuwendende Säure muß, um genügende Ausbeute zu erzielen, 97 Proz. stark sein; je stärker, desto besser für das Ausbringen an Monohydrat.

Folgende Beschreibung und Fig. 492 bis 495 zeigen das Verfahren in der Gestalt, welche es durch Direktor Dr. Stroof in Griesheim gewonnen hat.

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

Fig. 495.



Der Füllkasten *B* ist aus Eisen und so geformt, daß er über den die Gefrierzellen enthaltenden Kasten quer hinüberreicht. Er ist durch senkrechte Scheidewände in ebenso viele Abteilungen geteilt, als eiserne Gefrierzellen *GG* in einer Reihe vorhanden sind, und jede Abteilung ist gerade von der richtigen Größe, um beim Ausblasen des Inhaltes eine der Zellen *G* bis zu passender Höhe zu füllen. Die Scheidewände reichen nicht ganz bis zum Deckel des Füllkastens *B*, so daß alle Abteilungen durch das aus dem Behälter *A* kommende Speiserohr *C* gefüllt werden, und ihr Inhalt bei der Wirkung der durch das Rohr *K* im Deckel des Füllkastens eintretenden komprimierten Luft gleichzeitig herausgeblasen wird. Das Rohr *K* steigt über den Deckel des Behälters *A* auf, ehe es zur Luftpumpe hinabsteigt; wenn daher *A* mit *B* in Verbindung gesetzt wird, so füllt die Säure den ganzen Kasten *B* und steigt in dem Luftrohr *K* bis zum Niveau des Behälters *A* auf, kann aber nicht nach der Luftpumpe überfließen. Das Rohr *K* hat zwei Hähne: *L* zur Verbindung mit der Luftpumpe, und *M* zum Herauslassen der Luft, während der Füllkasten mit Säure beschickt wird.

Jede der Abteilungen des Kastens *B* besitzt ein Entleerungsrohr *H*, das unmittelbar über dem gekrümmten Boden beginnt, durch den Deckel hindurchgeht und so hoch aufsteigt, daß während der Füllung von *B* und *A* keine Säure überfließen kann. Von da steigen die Entleerungsröhren *HH* neben-

einander abwärts, in der Art, daß ihr unteres Ende über je eine der Gefrierzellen *GG* mündet. Wenn daher die komprimierte Luft auf die Oberfläche der Säure in *B* zu wirken beginnt, so treten alle Entleerungsröhren gleichzeitig in Tätigkeit, und füllen alle zu einer Reihe gehörigen Zellen auf einmal. Sobald dies geschehen ist, wird eine bleierne Rinne *J* unter die Enden der Röhren gebracht, um die abtropfende Säure aufzufangen und abzuführen. Die in dem Eisenrahmen *N* hängende Reihe von Gefrierzellen wird nun mittels eines Laufkranes *O* nach dem anderen Ende des Gefrierkastens *F* bewegt, welcher 10 bis 15 solcher Zellenreihen enthält. Der übrig bleibende Raum von *F* ist mit einer Lösung von Chlorcalcium gefüllt, deren Temperatur mittels einer Kälteerzeugungsmaschine auf etwa — 20° C gehalten wird. Jedesmal, wenn eine frische Zellenreihe gefüllt worden ist, werden die die anderen Reihen enthaltenden Rahmen, welche auf Rollen gehen, gegen das vordere Ende des Gefrierkastens hin bewegt, um hinten für die letzte Reihe von Zellen Platz zu machen.

Wenn diejenige Zellenreihe, welche am längsten in dem Gefrierkasten verweilt hat, genügend abgekühlt ist, so wird sie mittels des Laufkranes *O* herausgehoben. Die Zellen werden dann einige Sekunden in ein warmes Wasser enthaltendes Gefäß getaucht, um die gefrorene Masse durch oberflächliche Schmelzung von den Wänden der Zellen abzulösen; sobald dies geschehen ist, werden die Zellen in einen Trog *P* umgestürzt, wobei man Sorge trägt, daß kein außen an den Zellen hängendes Wasser in den Trog hineingelangen kann. Dieser Trog *P* enthält eine archimedische Schraube *Q*, welche die gefrorene Masse zermalmt und sie in die eiserne Zentrifuge *R* schafft, welche daneben aufgestellt ist. Die Zellen *G* werden darauf wieder aufgerichtet, und sind nun wieder zur Aufnahme einer neuen Füllung von starker Säure bereit. Durch die Wirkung der Zentrifuge *R* wird die gefrorene Masse schnell in eine kristallisierte Masse von Schwefelsäuremonohydrat und eine Mutterlauge von weniger konzentrierter Säure getrennt. Letztere ist noch immer stark genug zum Verkauf als gewöhnliche 66 gräd. Schwefelsäure; man kann sie aber natürlich durch Eindampfen wieder auf 97 Proz. bringen. Das feste Monohydrat wird aus *R* in einen aus emailliertem Eisen bestehenden Kessel *S* gebracht, welcher mit einem Heißwassermantel umgeben ist; hier kommt es zum Schmelzen und wird mittels eines Hahnes in Glasballons oder anderweitige Versandgefäße abgelassen.

Dieses Verfahren ist im großen Maßstabe in Deutschland (Griesheim), Frankreich (Petit Quevilly) und England (Widnes) eine lange Reihe von Jahren ausgeübt worden. Erst im Jahre 1900 wurde es in Griesheim als nicht mehr rentabel aufgegeben. Es ist von Osterberger und Capelle beschrieben worden, wie es zu Petit Quevilly ausgeführt wurde, was mit obigem in allen wesentlichen Stücken stimmt [1]).

Moranié [2]) gibt die Analyse einer Säure von 66° Bé, die durch Ausfrieren bei — 2 bis — 8° erhalten worden war und einen bemerkenswerten Grad von Reinheit zeigte.

Messel (Engl. Pat. 1201 von 1878) hat vorgeschlagen, Schwefelsäuremonohydrat dadurch darzustellen, daß man Pyritofengase durch konzentrierte

---

[1]) Bull. soc. ind. Rouen 1889, S. 307; Chem. Ind. **13**, 48. — [2]) Ann. chim. analyt., Sept. 1909.

Schwefelsäure durchstreichen läßt, welche das in den Gasen enthaltene SO_3 absorbiert. Aber in diesem Falle wird auch viel SO_2 aufgenommen, die Röstgase werden geschwächt und die erzeugte Säure wird durch ihren Gehalt an SO_2 für viele Zwecke unbrauchbar. Man muß auch bedenken, daß man die ganze Operation in der Kälte ausführen muß, und daß ein Strom von indifferenten Gasen selbst bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur schon etwas SO_3 aus wirklichem H_2SO_4 wegführt, wie schon Marignac bewiesen hat. Mithin dürfte Messels Vorschlag kaum ausführbar sein.

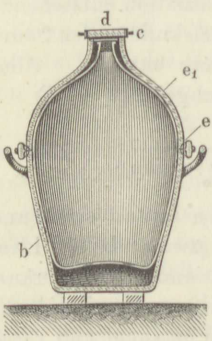
Düron (Franz. Pat. 430145) will Monohydrat (und Oleum) dadurch herstellen, daß er gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure durch SO_3 anreichert, welches durch Dissoziation eines Teiles der in dem Prozeß zirkulierenden Säure in SO_3 und H_2O entsteht. Das bei der Dissoziation entstehende Wasser wird von dem SO_3 durch einen anderen Teil der zirkulierenden Säure getrennt und durch die Wiederkonzentration dieser Säure entfernt. Alles dies wird durch einen Strom von hocherhitzter Luft durchgeführt.

Verpackung und Versendung der Schwefelsäure.

Die Versendung der Schwefelsäure erfolgte früher fast allgemein und geschieht noch jetzt häufig in gläsernen Ballons von etwa 60 bis 70 Liter Inhalt, die meist in Weidenkörben mit Stroh verpackt, und deren herausragende Hälse noch weiter durch Strohseile geschützt werden. Sie sind durch irdene Stöpsel verschlossen, die in geschmolzenen Schwefel getaucht und rasch aufgesetzt werden, damit der Schwefel erst nachher erstarrt; meist legt man einen Wulst von feuchtem Ton darum und überbindet das Ganze mit einem leinenen Lappen. Öfters, namentlich für geringere Entfernung, läßt man auch den Schwefel fort. Die Körbe halten nur kurze Zeit, wenn sie dem Wetter und der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt sind, namentlich aber, wenn irgend welche Säure an sie kommt, und letzterer Fall ist sehr häufig schwer zu vermeiden; schon bei einmaligem Gebrauche, nach dem Ausleeren des Ballons, fließen leicht einige Tropfen Säure am Halse hinab und finden ihren Weg auf den Boden des Korbes, und auch der Fußboden des Lokales, in welchem sie stehen, ist oft schwer von Säure ganz frei zu halten. Daher werden denn auch die Böden der Körbe zu allererst schadhaft, und beim Heben der Ballons drückt dann der durch die Säure beschwerte Glaskörper den Boden durch und stürzt heraus. Man sollte darum nie aus unzeitiger Sparsamkeit einen irgendwie beschädigten Korb benutzen, und manche Fabriken haben den Grundsatz, die ihnen zurückgesendeten leeren Ballons unter allen Umständen in frische Körbe zu packen. Bedeutend länger halten die Körbe, wenn man sie, was namentlich in England häufig geschieht, zu zwei Dritteln ihrer Höhe in Steinkohlenteer taucht. Auch findet man vielfach Körbe aus einem Geflechte von starkem Eisendraht, oder aus einem Gerüste von dünnem Bandeisen, geschützt vor Rosten durch einen starken Teerüberzug. In Nordengland kommen auch sehr viele „carboy-tubs“ in Anwendung; das sind kleine, vom Küfer gefertigte, nach oben sich erweiternde Bottiche aus Holzdauben, mit eisernen Reifen gebunden, von solcher Höhe, daß nur 3 bis 5 cm des Ballonhalses heraussehen; der Ballon wird, wie gewöhlich, mit Stroh eingesetzt, und dann ein rundes Stück Holz, das mit einem Loche für den Ballonhals versehen ist, als Deckel auf den Bottich aufgelegt und festgemacht.

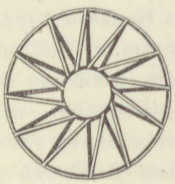
Diese Bottichballons sind freilich sehr schwerfällig und etwas teurer, aber bedeutend haltbarer als die Korbballons, und sie gewähren den großen Vorteil, daß die Eisenbahnen es erlauben, sie in zwei Reihen übereinander zu stellen, was bei Korbballons nie gestattet wird. Solche Holzverpackung (Kübel) für Glasballons wird neuerdings auch in Deutschland angewendet. In Amerika werden kubische Kisten angewendet, durch ein eisernes Band zusammengehalten, in welche die Glasballons mit Seegras eingesetzt werden; die Kosten derselben belaufen sich auf $^1/_3$ Dollar pro Zentner. In Frankreich (auch in Aussig) benutzt man oft Tonkrüge von derselben Masse, aus der die Bombonnes gemacht werden; diese können in der Fabrik selbst ohne Korbverpackung aufgestellt werden, müssen aber zum Versand ebenfalls in Körbe gepackt werden. An Ort und Stelle (in Beauvais) kosten solche Krüge von der Größe gewöhnlicher Schwefelsäureballons $1^1/_2$ Frcs.

Fig. 496.



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

Fig. 497.



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

Schleicher (D. R.-P. Nr. 18112) verwendet dicht passende Weidenkörbe, deren oberer Teil mit dem unteren durch Drahtbefestigungen verbunden und abnehmbar ist (Fig. 496).

Die Marple Chemical Company zu Marple bei Stockport verkauft „Ballonschützer“ (Carboy-Protectors) von der in Fig. 497 gezeichneten Form, welche, oben auf den Ballon gelegt, ihn in der Art schützen, daß man ohne Bruchgefahr vier Reihen aufeinander stellen kann.

Mauser (Engl. Pat. 11695 und 21986 von 1902) wendet eine Vorrichtung an, um den Ballon in dem äußeren Transportgefäße elastisch schwebend zu erhalten.

Junkers[1]) verwendet zum Füllen von Säureballons einen Trichter, dessen zylindrische Glocke oben geschlossen ist und zwei Öffnungen besitzt. Die eine derselben dient zum Einlaufen der Flüssigkeit; die andere, mit einem Tubulus versehen, kann durch ein Abzugsrohr zur Ableitung der etwa sich entwickelnden Dämpfe benutzt werden. Wenn dieser Trichter sowohl gegen den Einlaufhahn, wie auch gegen den Ballon durch Gummischeiben abgedichtet ist, so wird jeder Substanzverlust und Beschädigung der Ballonkörbe usw.

[1]) Chem.-Ztg. 1902, S. 582.

durch Spritzen verhindert (unter Musterschutz von Max Koehler und Martini in Berlin hergestellt).

Mann (D. R.-P. Nr. 189834) beschreibt eine Vorrichtung, um Säureballons in solcher Art zu verschließen, daß ein Kanal zum Auslaß von Gasen nicht in beständiger Kommunikation mit der Außenluft steht, aber beim Erreichen einer gewissen Spannung sich automatisch öffnet und sich wieder von selbst schließt, wenn diese Spannung zurückgeht. Fig. 498 und 499 zeigen dies. Die Kugel *o* macht beim Aufsteigen den Weg nach der Kammer *n* frei; um es zu verhüten, daß *o* ganz angestoßen wird, ist über der Außenöffnung von *n* die gelochte Scheibe *p* befestigt, durch welche die Gase entweichen können.

Verschiedene Vorrichtungen sind zur Entleerung von Säureballons erfunden worden. Einige derselben bestehen aus eisernen Rahmen, welche zum Umkippen eingerichtet sind, andere in Apparaten, welche in dem Halse des Ballons angebracht werden und in der Art einer Laboratoriumsspritzflasche funktionieren; eine Beschreibung und Zeichnung davon haben wir schon auf S. 731 f. gegeben. Hierbei wird der erforderliche Luftdruck vermittelst einer kleinen Druckpumpe oder einer Kautschukkugel mit Tretvorrichtung hervorgebracht. Diese und weitere Vorrichtungen der Art beschreibt Oppler in seinem Berichte über die Berliner Unfallverhütungs-Ausstellung [1]).

Fig. 498.

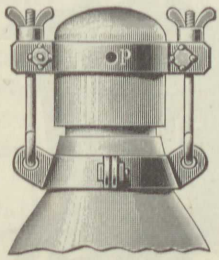
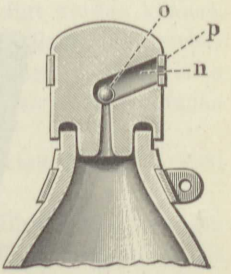


Fig. 499.



Die Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation hat einen Apparat zum Transport von Säureballons patentiert, bei dem keinerlei Zug auf die Handgriffe oder andere Teile der Körbe ausgeübt wird, so daß man die Ballons selbst in schadhaften Körben handhaben kann (D. R.-P. Nr. 8305; Fischers Jahresber. 1886, S. 236). Auch verwendet man Handwagen, auf denen man die Ballons in Ketten aufhängt (Fig. 500 a. f. S.).

Trotz aller Vorsicht kommt es sehr häufig vor, daß die Ballonflasche einen Sprung bekommt, sei es beim Manipulieren oder beim Rütteln in den Eisenbahnwaggons, und die ausfließende Säure geht dann nicht allein verloren, sondern richtet häufig auch großen Schaden an. Die Bahnverwaltungen, Dampfschiffsgesellschaften usw. nehmen daher Säuren (dies gilt natürlich von allen in Ballons versendeten Mineralsäuren) nur auf Risiko des Versenders, oder zu enorm erhöhten Frachten an, befördern sie meist nur mit bestimmten Zügen, und müssen unter allen Umständen, wegen der „sperrigen" Natur der Ware, einen viel höheren Frachtsatz auf solche Ballons legen, als das Gewicht der Ware entspricht. Ein Waggon, welchen man mit 10 Tonnen von Waren in Fässern belegen könnte, nimmt nur etwa $2^1/_2$ Tonnen Schwefelsäure in Ballons auf. Es steigern sich also die Kosten für Befrachtung in sehr hohem Grade, je mehr totes Gewicht und Volumen man mitschicken muß, und als solches totes Gewicht ist das Wasser zu bezeichnen, welches die 60grād. Schwefelsäure noch im Vergleich zu 66grād. Säure enthält.

[1]) Chem. Ind. 1889, 528.

Auch die Kosten der Verpackung selbst kommen sehr erheblich in Anschlag; sie sind freilich ungemein verschieden, je nach dem billigeren oder teuereren Bezuge von Glasballons usw., dürften aber kaum unter 4 ℳ pro 100 kg Säure herabgehen, und betragen also bei 60gräd. Säure, die nur 78 Proz. SO_4H_2 enthält, erheblich mehr als bei 66gräd. Säure mit 93 Proz. SO_4H_2. Freilich werden die leeren Ballons meistens zurückgesendet, aber es ist dabei immer sehr viel Bruch, und auf längere Entfernungen wird die Rückfracht zu teuer.

Es geht aus obigem hervor, daß es nur bis zu einer gewissen, nach Lokalverhältnissen sehr verschiedenen Entfernung lohnen wird, Schwefelsäure von nur 60° Bé oder allenfalls 62° zu versenden; wenn die Entfernung größer

Fig. 500.



wird, so wiegen die Mehrkosten der Verpackung und des Transportes die Extrakonzentrationskosten auf oder überschreiten sie gar, und die Konsumenten ziehen es daher vor, die 66gräd. Säure zu beziehen, weil sie ihnen schließlich billiger zu stehen kommt. Es ist freilich nicht zu leugnen, daß in vielen Fällen es nur Gewohnheit, oder richtiger gesagt, Unkenntnis der Konsumenten ist, die sie veranlaßt, 66gräd. Säure zu beziehen, wo die 60gräd. Säure sich in der Tat schon billiger stellen würde.

Nach Chem. Trade Journ. 48, 568 (1911) haben die englischen Eisenbahnverwaltungen die folgenden Vorschriften für den Transport von Säuren in Glasballons erlassen.

1. Definition von „Carboy“ (Glasballon). Der Ausdruck „carboy“ bedeutet eine kugelige Flasche von nicht unter 12 Gallonen [= 54,43 Liter] Inhalt, hergestellt aus Glas von nicht unter $^1/_8$ Zoll [= 3,17 mm] Dicke an irgend welcher Stelle, frei von Schlieren und Blasen, sorgfältig gekühlt und mit dem Anfangsbuchstaben des Fabrikanten am Halse bezeichnet.

2. Verpackung. Der Ballon muß in einem Korbe aus Eisen oder Korbgeflecht dicht verpackt sein, mit einer mindestens $^1/_2$ Zoll [= 13 mm] dicken Strohschicht zwischen dem Korbe und dem Ballon. Diese Verpackung

muß entfernt werden, sobald sie ihre Elastizität verliert, und der Korb muß immer in gutem Zustande erhalten werden.

3. Verladung und volle Ladungen. Alle Ballonkörbe müssen zusammengebunden werden, und leere Räume an den Enden oder Seiten des Waggons müssen mit passendem Material dicht ausgefüllt werden. Kleine Sendungen. Bei diesen müssen die Ballonkörbe zusammengebunden werden, die Ballons müssen an einem Ende des Wagens eingesetzt und dort festgemacht werden, entweder durch eine Abschlußstange oder dadurch, daß man die Ballonkörbe mit Seilen an dem Ende des Waggons festbindet.

In Anbetracht der häufigen Brüche von Ballons während des Transportes dürfen in Ballons verpackte Chemikalien nicht oben auf andere Güter geladen werden oder in demselben Waggon mit den im vorhergehenden genannten oder irgend welchen anderen Gütern verladen werden, die im Falle des Bruches oder Leckens des Inhaltes der Ballons geschädigt werden können.

Alle Ballons müssen mit guten Holz-, Kork- oder Glasstopfen sicher verschlossen und verkittet sein, außer im Falle von Salzsäure, bei der genau passende Strohstopfen verwendet werden dürfen, wenn sie mit Bindfaden sicher festgebunden sind.

Die auf Salpetersäure bezüglichen Vorschriften sind schon früher (S. 288) angeführt worden.

Rabe[1]) beschreibt einen Strahlregler zur Abfüllung von ätzenden Flüssigkeiten aus Vorratsbehältern in Flaschen oder offene Gefäße mittels Hähnen. Der ausfließende Strahl wird durch radiale Rippen in parallele Teilströme übergeführt und dadurch ein seitliches Spritzen vermieden. Die Rippen sind zur Vermeidung einer Stauung der Flüssigkeit an der Eintrittsseite nach der Mitte zu abgeschrägt.

Die Abfüllvorrichtung der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R.-P. Nr. 258341, ist schon früher beschrieben worden (S. 291).

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

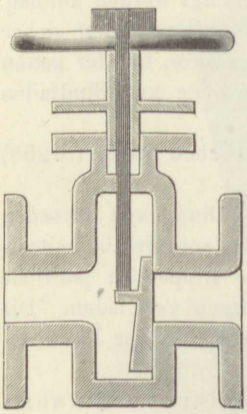
Man macht die eisernen Säurebehälter zuweilen von rechteckigem Querschnitt, wie gewöhnliche Güterwagen; aber diese sind fast ganz durch zylindrische, kesselförmige Behälter von 10 t Fassungsraum verdrängt worden. Ein großer Vorteil der letzteren ist der, daß sie größerem Drucke widerstehen können; man kann sie daher am Verbrauchsorte mit einer Einrichtung zum Ausblasen der Säure in einen Vorratsbehälter versehen, so daß man die

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 403.

Kesselwagen sofort entleeren und zurücksenden kann. Kleinere Behälter dieser Art mit 2 bis $2^1/_2$ t Inhalt kann man für Achsentransport benutzen. Man macht sie für stärkere Säure meist aus Blech von 9 bis 10 mm, für Kammersäure 8 mm stark. Die Bleche müssen sehr gut genietet und ganz dicht verstemmt werden, da natürlich bei irgend welchem Lecken die Außenseite stark angegriffen wird, obwohl man selbstverständlich die Gefäße außen mit Eisenlack gründlich anstreicht. Die leeren Gefäße müssen immer dicht verschlossen gehalten werden; alle zeitweilig der Luft auszusetzenden Teile, z. B. Mannlöcher, werden mit Blei ausgekleidet.

Die Entleerung erfolgt mittels eines Hebers oder eines im rechten Winkel geformten Ventilhahns, wie in Fig. 501, oder vermittelst einer durch einen eisernen Quetschhahn verschlossenen Kautschukschlauches. Kautschuk kann man jedoch nur bei Kammersäure anwenden. Ventile macht man aus gewöhnlichem Rotguß, nicht aus Phosphorbronze, die der Säure nicht so gut Widerstand leistet. Die eiserne Spindel des Ventils wird bis zum Schraubengewinde mit Hartblei umkleidet und die Stopfbüchse mit Asbest gepackt.

Fig. 501.



Über die Reinigung der Schwefelsäure-Kesselwagen vgl. Nörrenberg[1]).

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln wird in den eisernen Kesselwagen gewöhnlich ein wenig Gas erzeugt, welches beim Öffnen derselben ein Herumspritzen von Säure verursacht und dadurch Menschen verletzen kann. Dies wird durch eine von Vorster und Grüneberg getroffene und von Oppler[2]) beschriebene Einrichtung vermieden. Oben auf dem Kesselwagen befindet sich ein Rohr, und innerhalb desselben ein anderes, welches am Boden geschlossen und oben offen ist. Der so gebildete ringförmige Raum ist oben geschlossen und unten offen. Das innere Rohr hat unten seitliche Öffnungen, durch welche das im Kesselwagen erzeugte Gas zuerst in das innere Rohr und dann nach außen entweicht, während die mitgerissene Säure sich in dem ringförmigen Raume sammelt und zurückläuft.

Pfeffer[3]) bespricht die Kesselwagen für Säuretransport im einzelnen. Rechteckige Behälter auf diesen Eisenbahnwagen lassen sich leichter aufstellen und sind stabiler als zylindrische Behälter, aber in jeder anderen Beziehung sind zylindrische Behälter vorzuziehen. Die bei der Konstruktion von Dampfkesseln gesammelten Erfahrungen sind hier von großem Nutzen. Zylindrische Behälter sind billiger als rechteckige; die Enden lassen sich leichter anbringen; sie lassen sich leichter und schneller entleeren und leichter reinigen. Die Art und Weise, wie man sie auf Räder setzt, wird im einzelnen beschrieben. Man füllt sie durch den Dom, in dem sich ein Luftloch befindet, daß mit feinmaschigem Drahtnetz bedeckt ist, um Explosionen durch eine zufällige Entzündung des Gemisches von Luft und Gasen über der Säure zu vermeiden. Senkrecht unter der Auffüllöffnung ist das Ablaufrohr, das eine kurze Strecke nach unten geht und sich dann in zwei horizontal

[1]) Chem. Ind. 1896, S. 553. — [2]) Ebend. 1889, S. 528. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 98—104.

laufende Arme teilt, die beide mit einem Hahne verschlossen sind. Auch befindet sich innerhalb des Zylinders ein Abschlußventil, dessen Spindel bis in den Dom hineingeht und dort durch ein Handrad gedreht werden kann. Zuweilen bringt man in dem Zylinder Scheidewände an, um übermäßige Wellen der Flüssigkeit beim Rangieren der Wagen zu vermeiden (s. unten). Das Eisen kann man gegen die Säuren durch eine Bleiauskleidung schützen, aber Hartgummi ist für diesen Zweck vorzuziehen.

Ausgebleite Gefäße werden in weitgehendem Maße für die Aufbewahrung und den Transport von Schwefelsäure aller Konzentrationen benutzt; mit Bleiblech ausgekleidete Holzgefäße für die Aufbewahrung, ebenso ausgekleidete Eisengefäße mehr für den Transport auf Eisenbahnen oder Schiffen. Das Bleifutter beult sich allerdings leicht aus und muß öfters nachgesehen und ausgebessert werden.

E. S. Hoyt hat nach The Brass World, Juni 1913, ein Patent auf ein Blei-Compoundblech genommen, welches für diesen Zweck besonders geeignet scheint. Es besteht aus einer dicken Oberschicht aus weichem Handelsblei und einer dünnen Unterschicht aus Hartblei, enthaltend 80 bis 98 Proz. Blei und 2 bis 20 Proz. Antimon, die mit dem reinen Blei der Oberschicht verschweißt wird; beim Auswalzen entsteht daraus ein Blech mit weicher Oberfläche und härterer Unterlage, das die Form besser als das gewöhnliche weiche Bleiblech behält.

Die D. R.-P. Nr. 265096, 265328, 278902 und 278903 von W. und R. Borchers führen als außerordentlich säurefeste und dabei mechanisch bearbeitbare Legierungen solche von Nickel mit Kobalt, Gold, Platin, den anderen Metallen der Platingruppe und Wolfram an.

Über Säuregefäße aus Aluminium vergleiche man oben S. 189.

Transport der Schwefelsäure auf Wasserwegen. Wo man die Säure auf Kanälen transportiert, kann man die Boote gleichfalls als Behälter einrichten, indem man sie zu diesem Behufe mit Blei füttert, welches sich hierzu besser als für Eisenbahnwagen eignet; auch Eisen kann man hierzu anwenden. Nach Kuhlmann Sohn[1]) bringt man dabei, um die unangenehmen und selbst gefährlichen Verrückungen des Schwerpunktes bei Schwankungen des Säurespiegels zu verhindern, Längsscheidewände an, welche zu beiden Seiten einen sich nach oben erweiternden Luftraum herstellen, und dadurch bei Schwankungen ein Umkippen unmöglich machen. Fig. 502 zeigt den Durchschnitt eines solchen Kahnes.

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

Für Seetransport nimmt man meist mit Blei ausgekleidete Holzkisten; Eisen würde vermutlich auch hier besser sein. Das hierzu angewendete Blei sollte ein wenig Antimon enthalten, um nicht durch Wasserstoffentwickelung ein Aufblasen hervorzurufen (vgl. S. 358).

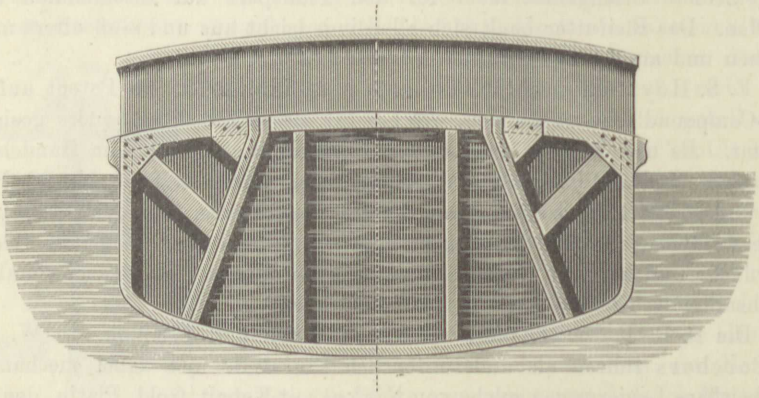
Vorster und Grüneberg (D. R.-P. Nr. 24748) schlugen folgendes Verfahren mit besonderer Rücksicht auf Seetransport vor. Trockener und fein gemahlener Kieselgur wird mit einem drei- bis vierfachen Gewichte starker Schwefelsäure gesättigt. Das Produkt behält selbst bei einem Gehalte

[1]) Soc. industr. du Nord de la France, 1878.

von 75 Proz. Säure seine Pulverform und kann in mit Blei gefütterten Eisenblechgefäßen transportiert werden. Am Verbrauchsorte wird es mit Wasser verdünnt und die Säure vom Gur getrennt, oder es wird, wie es ist, verbraucht. (Dieses Verfahren hat keinen Anklang gefunden, da man die Säure ebensogut im flüssigen Zustande in eisernen Gefäßen transportieren kann.)

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

Fig. 502.



Besondere Stahlfässer für konzentrierte Schwefelsäure, die von 20 bis 450 Gallonen (= 91 bis 2043 Liter) fassen, werden von der Steel Barrel Company Lim., Phoenix Wharf, Uxbridge, geliefert.

Für Säurekästen hat sich nach Eng. and Min. World, 28. März 1914 ein Überzug von Trinidad Asphalt Mastix zur Auskleidung von Zementgefäßen brauchbar erwiesen, welcher dem Angriffe der Schwefelsäure Widerstand leistet und nach einem Jahre noch keine Veränderung zeigte, während alle übrigen probierten Materialien versagten.

Jordan (D. R.-P. Nr. 280863) umkleidet die aus Glas, Ton u. dgl. hergestellten Transportgefäße mit drei nacheinander aufgetragenen, infolge von Verschmelzung ineinander übergehenden Schichten, von denen die innerste ein Gemisch von bituminösen und faserigen Stoffen, wie Jute, Haar usw., und die mittlere eine federnde Lage von Wolle, Torf u. dgl. ist, während die äußerste bituminöse Schicht durch Sand oder Kies verstärkt ist.

In Chem. Ind. 1915, S. 214 ist ein Fall erwähnt, wo ein mit 2800 t in Stahltrommeln enthaltener Schwefelsäure beladener Dampfer durch Leckwerden der Trommeln verunglückte.

Zehntes Kapitel.

Anordnung der Apparate einer Schwefelsäurefabrik nach dem Kammersystem; Betriebsresultate.

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

Wo man eine Säure von 60 bis 62° Bé, aber nicht von besonderer Reinheit, braucht, also allgemein zur Sulfatfabrikation und für einige andere Zwecke, kann man ohne alle Schwierigkeit vermittelst des Gloverturmes sämtliche erzeugte Säure auf diesen Stärkegrad bringen. Wo man aber für den Verkauf oder für weitere Konzentration in Glas oder Platin reinerer Säure bedarf, da muß man Abdampfpfannen anwenden. Man kann diese entweder durch die Abhitze der Schwefel- oder Kiesöfen heizen und sie zu diesem Zwecke über den Öfen oder auch auf dem die Röstgase zum Gloverturme führenden Kanal aufstellen; in keinem dieser Fälle wird eine besondere Grundfläche dafür erfordert. Oder aber (was freilich für alle gewöhnlichen Fälle unnötig ist) man heizt sie durch besondere Feuerungen entweder von unten oder von oben, oder durch Dampf. In den meisten Fällen wird man dafür unterhalb der Bleikammern oder in deren unmittelbarer Nähe Platz finden.

Wo endlich ganz konzentrierte Säure gemacht werden soll, kann auch dies noch unterhalb der Kammern geschehen. Häufig, bei der Konzentration durch Glasretorten fast immer, wird jedoch ein besonderes Gebäude dafür bestimmt.

Indem wir auf die letzte Konzentration der Schwefelsäure gar keine Rücksicht mehr nehmen, sei folgendes über die Disposition der übrigen Apparate bemerkt. Am tiefsten gelegen sind immer die Kiesöfen (bzw. Schwefelöfen); nur muß natürlich noch Raum zur Abfuhr der Abbrände vorhanden sein. Die Öfen stehen also auf der Hüttensohle selbst, und im gleichen Niveau damit meist auch die Kiesbrecher, wenn solche vorhanden sind. Der Kies selbst kommt in großen Fabriken auf einer auf Böcken erbauten Eisenbahn an und wird zwischen den Böcken herab auf Lager gestürzt, um nach Bedarf zerkleinert und vor die Öfen gelegt zu werden. Da, wo die Zufuhr des Kieses ganz regelmäßig geschieht, kann man auch den Kiesbrecher so anlegen, daß die Erze aus den Eisenbahnwagen direkt durch den Kiesbrecher hindurchgehen und schon zerkleinert auf der Hüttensohle anlangen; dadurch wird das Heben derselben in den Fülltrichter des Kiesbrechers erspart. Wo man mit der Hand zerkleinert, oder wo das Erz in unregelmäßigen größeren Partien auf einmal anlangt, geht dies nicht gut an.

Ungebrochener Kies, namentlich kupferfreier, kann ohne großen Schaden im Freien lagern; nach dem Brechen soll er aber immer vor dem Regen geschützt sein. Er wird unmittelbar nachher gesiebt; das Grobe und der Staub werden besonders gelagert und über eine Brückenwage weg den Brennern zugeführt. Fast immer finden die Operationen des Kiesbrechens, Siebens und die Lagerung der gebrochenen Kiese in dem Raume unter den Bleikammern statt. Bei größerer Höhe dieses Raumes kann man auch die Kiesöfen (und Schwefelöfen) selbst unterhalb der Kammern anbringen; anderenfalls sind sie in einem besonderen, fast immer unmittelbar an die Kammern anstoßenden Raume erbaut, was ich jedenfalls vorziehen möchte. Etwaige Kühlkanäle ziehen sich dann an einer Seite der Kammern entlang, oder sind auch auf deren Decke angebracht. Wenn die Öfen unter den Kammern angebracht sind, so muß der Raum zwischen den äußeren Kammerpfeilern durch eine leichte, durchbrochene Wand ausgefüllt werden, um den Wind von den Kiesöfen abzuhalten.

Die Salpeteröfen, wo solche vorhanden sind, sind meist am Ende der Brennerreihe angebracht und als Fortsetzung derselben gebaut.

Auch die Dampfkessel finden sich zuweilen unter den Kammern angebracht; besser jedoch bringt man sie in einem anstoßenden Gebäude unter, erstens, um durch den aus dem Sicherheitsventile ausblasenden Dampf nicht die Zimmerung des Kammerbodens zu beschädigen; zweitens, um das Eisenblech des Kessels nicht der zufällig heruntertropfenden, über die Heber überfließenden Säure usw. auszusetzen. Auch wird dann bei einer Explosion der Schaden nicht ganz so schlimm werden, als wenn die Kessel unter den Kammern ständen.

Da also die Kiesöfen auf der Hüttensohle stehen, die Kammern ohnehin immer erhöht fundiert sind, und das Gasrohr auch immer in den Oberteil der Kammer einmündet, so ist jedenfalls stets ein ziemlich hoch aufsteigendes Gasrohr erforderlich, und dadurch der Bedingung des Zuges Genüge geleistet.

Wenn ein Gloverturm vorhanden ist, so muß dieser zwischen die Kiesöfen und Kammern eingeschaltet werden. Zuweilen ließ man früher (vgl. S. 874) einige Kiesöfen ohne Verbindung mit dem Gloverturme, um durch ihre Hitze einen Salpeterofen zu betreiben und die Salpetergase direkt in die erste Kammer zu schicken; dies tut man jetzt selten oder nie, sondern es

folgt auf die Reihe sämtlicher Kiesöfen eines Systemes der Salpeterofen und dann der Gloverturm; wo man flüssige Salpetersäure anwendet, fällt der Salpeterofen eben einfach weg. Der Gloverturm selbst muß jedenfalls so aufgestellt sein, daß seine Basis etwas höher als die Decke des Gaskanals über den Öfen liegt. Man kann dann das Röstgas bis zu dem Turme in horizontaler Richtung führen; gewöhnlich läßt man aber das Gasrohr etwas höher aufsteigen und dann mit leichter Neigung sich nach dem Turme zu senken, so daß etwa hineinspritzende Säure nach dem Turme zurückläuft. Gewöhnlich werden die Höhen des Gloverturmes und der Kammer so eingerichtet, daß das aus dem Turme austretende Gas in die Kammer unterhalb der Decke eintreten kann. So bekommt man guten Zug in die Kammer, unter der Voraussetzung eines gehörigen Abzuges am Austrittsende. Wo das nicht der Fall ist, bringt man den nötigen Zug zuweilen dadurch hervor, daß man das Gas in einem sehr hohen Gloverturme, oder aber in einem besonderen, vom Turme ausgehenden Rohre in die Höhe steigen und es dann wieder in die Kammerdecke hinabsteigen läßt (S. 922). Häufig werden jetzt auch Injektoren oder Ventilatoren zur Verstärkung des Zuges angewendet (S. 784). Umgekehrt finden sich an einigen Orten die Kammern so hoch aufgestellt, daß die Decke des Gloverturmes noch unter dem Boden der Kammern liegt, so daß man die Kammersäure direkt in den Turm laufen lassen kann und ihre Hebung erspart; dies findet sich in einigen englischen Fabriken und zu Oker.

Die Kammern selbst sind, wie früher erwähnt, so angelegt, daß ihre Böden entweder genau in derselben Horizontalebene liegen, oder so, daß die folgenden Kammern immer etwa 3 bis 8 cm höher als die vorhergehenden liegen; größerer Fall ist nicht nötig, wenn auch aus lokalen Ursachen oft vorhanden. Aus den Kammern geht nun das Abzugsrohr in den Gay-Lussacturm, der nur ausnahmsweise so hoch gestellt werden kann, daß dieses Rohr nicht abzusteigen braucht, was freilich jedenfalls vorzuziehen ist, wenn die Niveauverhältnisse es gestatten. Auch ist, wenn möglich, dafür zu sorgen, daß ein längerer Kühlkanal zwischen der letzten Kammer und dem Gay-Lussacturme eingeschaltet werden kann.

Jedenfalls aber sollte man darauf sehen, den Gay-Lussac- und Gloverturm in eine Gruppe zu vereinigen, an deren Fuß dann die nötigen Säurebehälter, Luftpumpe, Druckkessel usw. angebracht sind; dies erleichtert ihre Bedienung ganz ungemein. In großen Fabriken mit mehreren Kammersystemen vereinigt man dagegen lieber mehrere Glovertürme und jedenfalls mehrere Gay-Lussactürme zu einer gemeinschaftlichen Gruppe.

In den vorigen Auflagen d. B. waren, als Verdeutlichung der erwähnten Grundsätze und zur Wegleitung für den Entwurf von Kammersystemen, Zeichnungen von solchen gegeben worden. Um nicht von der ersten Auflage zu reden, sind auch die Zeichnungen der zweiten Auflage (Fig. 365 u. 366 zu S. 693 ff. dieser Auflage) in manchen Stücken heute als veraltet anzusehen. Auf meine Bitte hat sich Herr H. H. Niedenführ in entgegenkommendster Weise dazu bereit erklärt, mir Pläne für zwei verschiedene Fälle zu überlassen, wovon die für den ersten Fall bestimmten ausschließlich für dieses Buch angefertigt sind, die zweiten auch für eine andere Veröffentlichung benutzt worden sind. Der erste Fall ist der, wo man darauf verzichtet, die in diesem Werke ausführlich beschriebenen neueren Methoden zur Verringerung des Kammerraumes anzuwenden, und wo man eben nur ein gutes Kammersystem alten

Stiles haben will. Ein solches wird in den Tafeln Fig. 503 bis 506 gezeigt, wobei die Dimensionen und Einrichtungen für den gegebenen Fall als zweckmäßig und erprobt gelten können. Bei dem notwendigerweise gewählten kleinen Maßstabe mußten konstruktive Einzelheiten über den Bau der Kammern und Türme, sowie die erforderlichen Nebenapparate fortbleiben, und muß der Leser dafür auf das 5. Kapitel verwiesen werden.

Niedenführ hat das System für die ziemlich große Produktion von 20000 kg H_2SO_4 in 24 Stunden entworfen, weil heutzutage nur große Kammersysteme in durchaus ökonomischer Weise betrieben werden können. Der Fachmann wird aus den hier gegebenen Plänen immerhin auch für andere Fälle viele Belehrung schöpfen können, um so mehr, als überall die Maße eingeschrieben sind.

Zur Abröstung des Schwefelkieses (es ist hier Stückkies angenommen) dienen die 12 Kilns A_1 bis A_{12}. Die Röstgase streichen durch die Flugstaubkammern B und treten durch den aufsteigenden Gaskanal C und ein mit säurefesten Steinen gefüttertes Gußeisenrohr D in den Gloverturm E, aus dem sie durch die Rohre F_1 und F_2 der ersten Kammer G_1 oben zugeführt werden. Diese verlassen sie in der entgegengesetzten Wand unten durch die drei Rohre $H_1 H_2 H_3$, die in ein gemeinschaftliches Rohr H einmünden, das aufsteigt und die Gase bei $H_4 H_5 H_6$ in die zweite Kammer G_2 oben einführt. In gleicher Weise treten aus G_2 die Gase durch $I_1 I_2 I_3$ aus, steigen in I gemeinschaftlich auf und münden durch $I_4 I_5 I_6$ in die dritte Kammer G_3. Der Zweck der Verteilung der Gase auf je drei Ein- und Aufführungsrohre ist der, den ganzen Kammerquerschnitt für den Prozeß auszunutzen und tote Räume zu vermeiden.

Aus der dritten Kammer treten die Abgase durch die lange Leitung K, wo sie gekühlt und getrocknet werden (die sich hier kondensierende dünne Säure wird am tiefsten Punkte abgelassen, ohne in den Gay-Lussacturm gelangen zu können), hintereinander in die beiden Gay-Lussacs L_1 und L_2. Aus L_2 gelangen sie direkt ins Freie, wenn man es nicht vorzieht, sie mit einer Esse abzusaugen oder, was noch besser ist, durch Ventilatoren (S. 784 ff.) eine zwangsläufige, von anderen Einflüssen unabhängige Gasbewegung zu veranstalten.

Der gesamte Kammerinhalt beträgt etwa 8800 cbm, was nach den bisherigen Erfahrungen in den besseren deutschen Kammeranlagen für die Tagesproduktion von 20000 kg H_2SO_4 in Form von Kammersäure benötigt wird, wenn man von Reaktionstürmen (S. 692 ff.) und anderen speziellen Apparaten zur Beschleunigung der Reaktion absieht (vgl. S. 659 u. 687 über Kammerräume unter anderen Verhältnissen, insbesondere auch bei „Intensivproduktion").

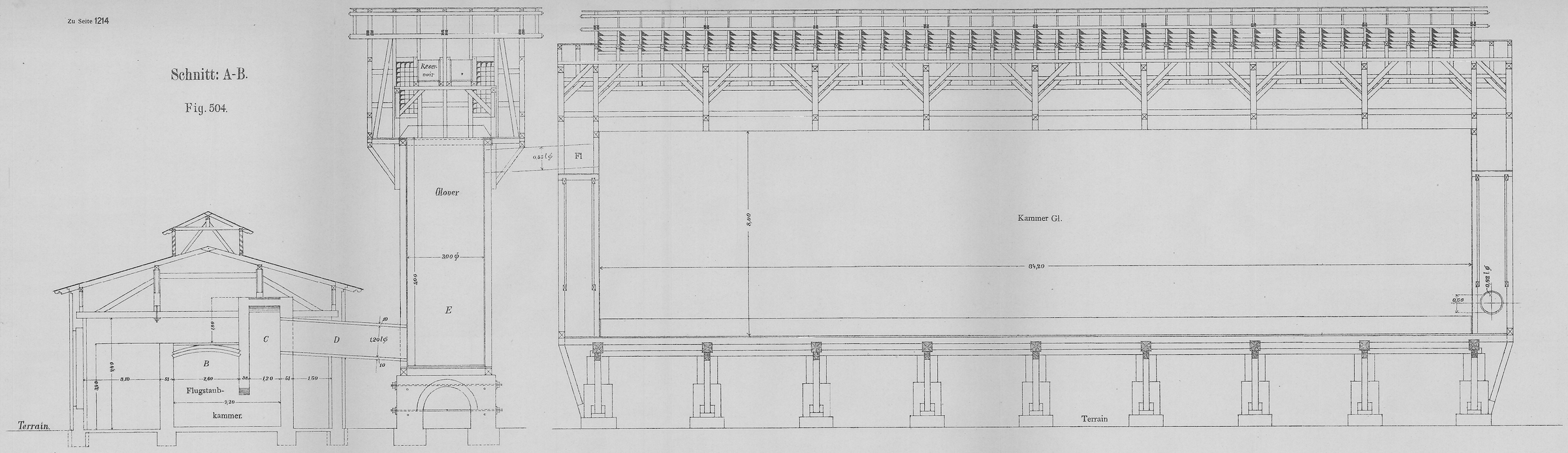
Der Gloverturm ist in seiner unteren Hälfte mit hochkantig netzwerkartig aufgebauten Steinen, in der oberen mit Schalen gefüllt gedacht. Von den Gay-Lussactürmen ist der erste mit Schalen, der zweite mit Koks ausgesetzt angenommen.

Fig. 503 zeigt den Grundriß der Gesamtanlage, in dem die unter den Kammern befindlichen Reservoire zur Aufnahme der aus den Türmen abfließenden Säure punktiert eingezeichnet sind; ebenso sind die über den Türmen befindlichen Säurebehälter punktiert angedeutet. Fig. 504 zeigt einen senkrechten Längsschnitt nach der Linie A bis B, durch Flugstaub-

Zu Seite 1214

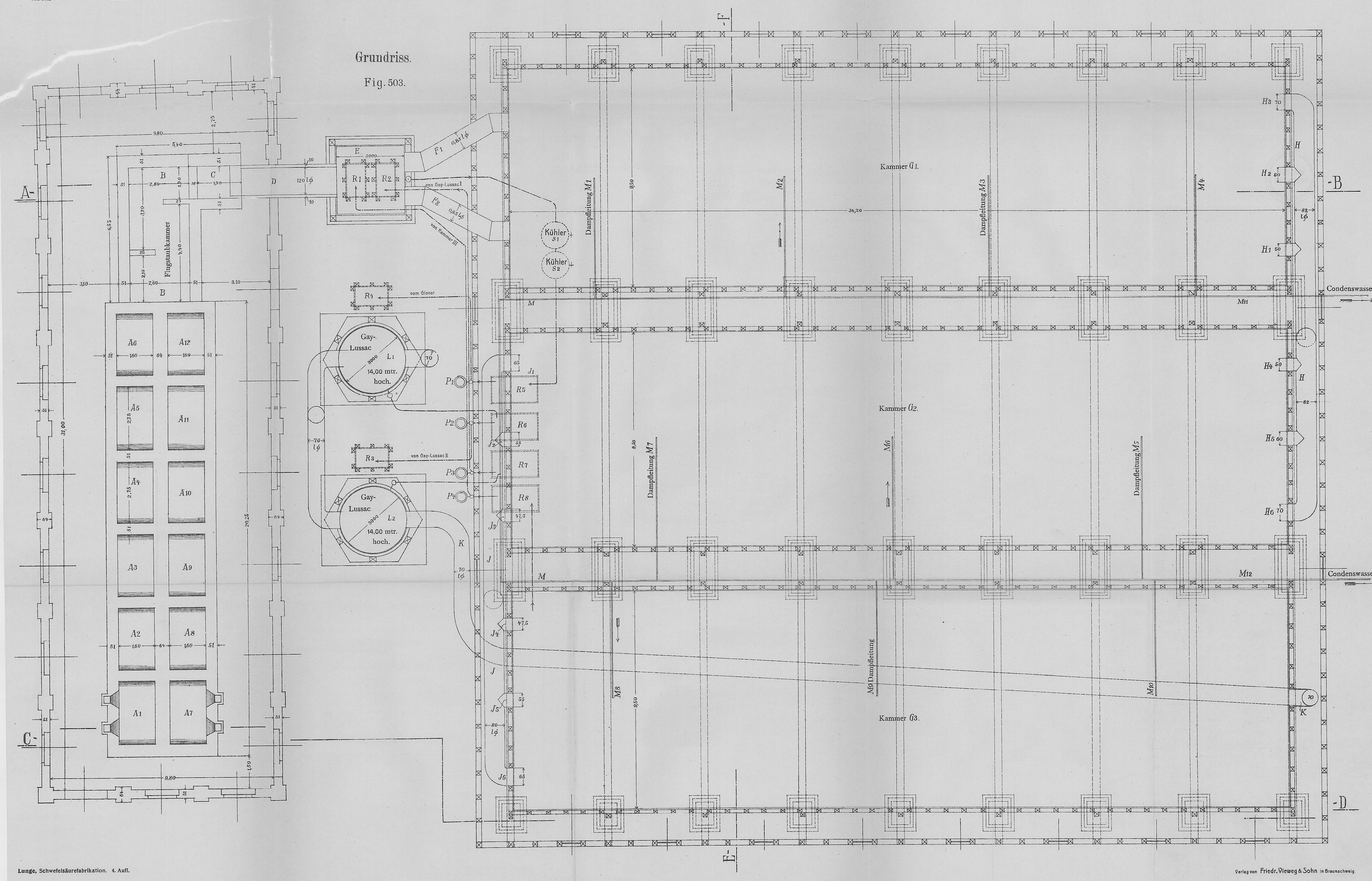
Schnitt: A-B.

Fig. 504.



Grundriss.

Fig. 503.



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Fig. 505

Schnitt: C-D.

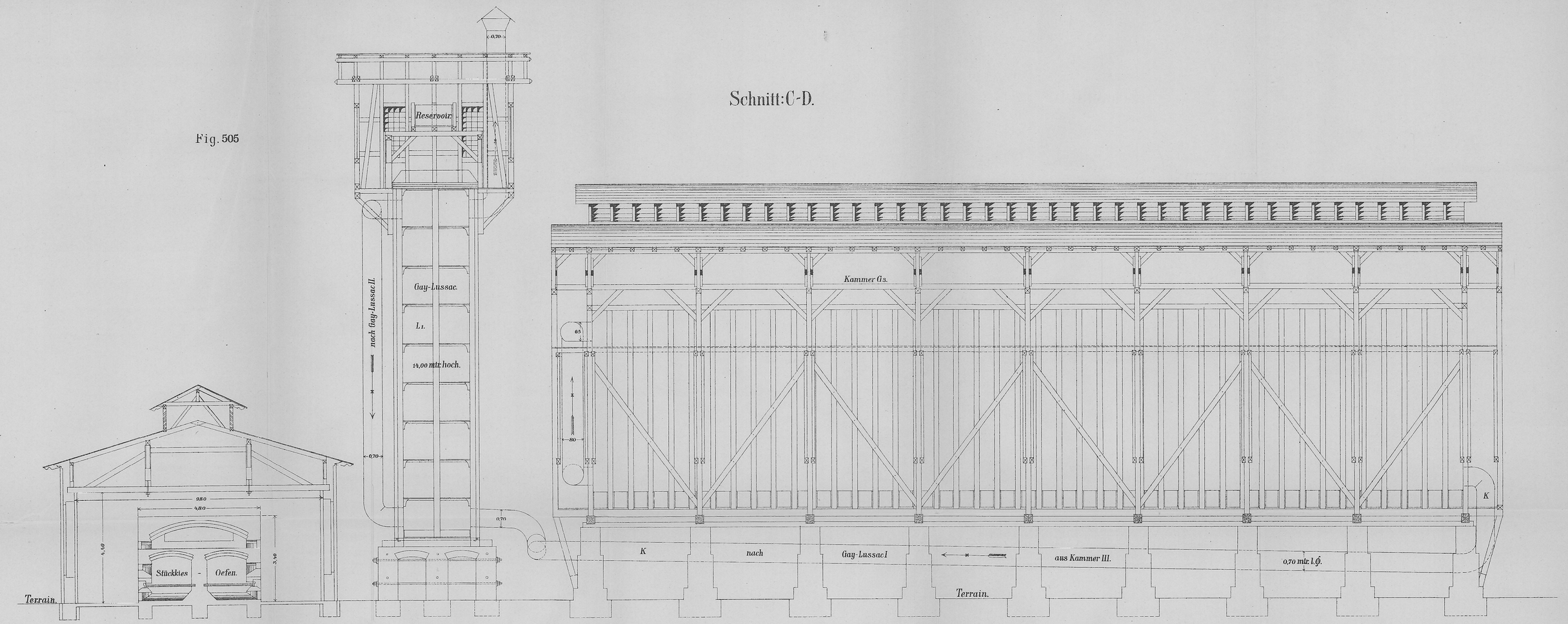
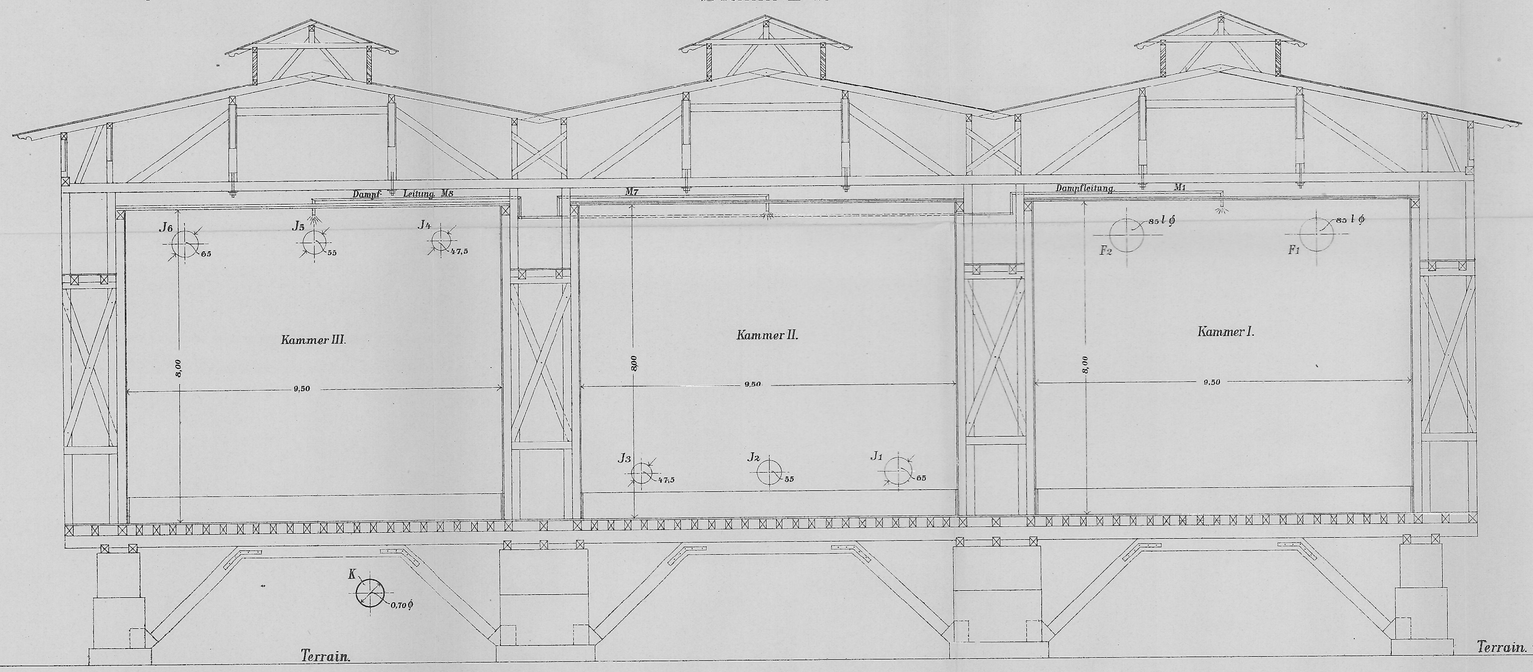


Fig. 506

Schnitt: E-F.



Massstab 1:100.

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
-7-

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

kammern, Glover und Kammer. Fig. 505 einen senkrechten Längsschnitt C bis D, der durch die Öfen durchgeht und einen Gay-Lussac und die Kammer G_3 in Ansicht darstellt. Fig. 506 einen senkrechten Querschnitt EF durch das Kammergebäude.

Das Kammergebäude ist nach dem auf den Werken der Rhenania üblichen, praktischen und billigen Bauschema ausgeführt. Die Kammern ruhen auf gemauerten Pfeilern, deren durch die Konstruktion bedingte geringe Anzahl eine gute Ausnutzung des Raumes unter den Kammern für anderweitige Zwecke gestattet. Die eigentliche Kammeretage ist in Holz verschalt; das Dach ist ein Pappdach mit Laterne zur Lüftung des Inneren.

Die Dampfanlage ist auf dem Plane nicht vorgesehen, da man wohl diese am besten als Zentralanlage gleichzeitig für etwaige andere Fabrikationen ausführen wird. Aus dieser kommt der Kammerdampf durch eine 50 mm im Lichten weite Leitung M (Fig. 503 u. 506), an der die Abzweigungen M_1 bis M_{10} von 20 mm lichter Weite den Dampf in die Mitte der Kammerdecken abführen. Das aufsteigende Rohr, das den Dampf von der Kesselanlage oben nach der Kammer bringt, erhält im tiefsten Punkte eine Kondenswasserableitung. Ebenso erhalten die Hauptleitungen M oben bei den Kammern ein größeres Gefälle nach M_{11} und M_{12}, welche beiden Leitungen das Kondenswasser abführen. [Über Speisung der Kammern mit Wasserstaub vgl. S. 762 ff.]

Zur Bedienung des Glovers dienen die beiden Reservoire R_1 und R_2 oben auf dem Turme, eines für Nitrose, das andere für Säure aus Kammer G_3. Unten läuft die Säure aus dem Glover durch zwei Kühler S_1 und S_2 in das Reservoir R_5 und wird aus diesem durch Pulsometer P_1 nach dem Reservoir R_4 gedrückt, das den Gay-Lussac L_2 bedient. Die aus diesem abfließende schwache Nitrose geht nach R_6 und wird durch Pulsometer P_2 nach R_3 gehoben, um sich im Gay-Lussac L_1 zu verstärken. Aus diesem läuft sie nach R_7 und kommt durch Pulsometer P_3 nach R_1 auf den Glover. R_2 erhält Säure aus der dritten Kammer mittels des Pulsometers P_4.

Herr Niedenführ hat auf mein Ersuchen auch einen auf seinen Erfahrungen und den 1902 geltenden Preisen beruhenden Kostenanschlag für das im obigen dargestellte Projekt angefertigt, wie folgt:

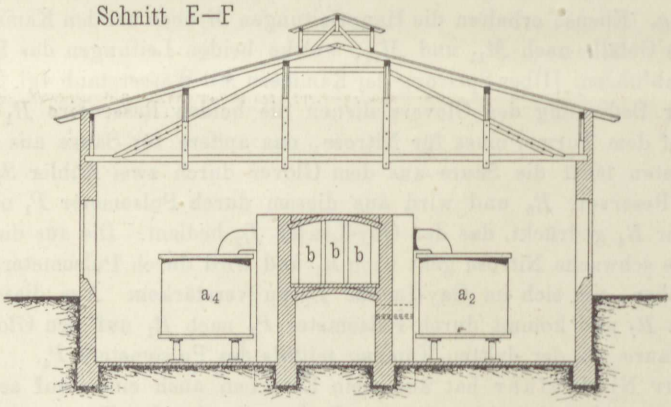
I.	Grund und Boden etwa 2500 qm zu 20 ℳ .		50 000 ℳ
II.	Gebäude, 350 qm Grundfläche des Ofengebäudes zu 24 ℳ	8 400 ℳ	
	Kammergebäude von 1345 qm Grundfläche, gemauerte Pfeiler, Kammeretage in Holz verschalt, Pappdach, hölzerne Kammergerüste, pro Quadratmeter zu 44 ℳ	59 180 ℳ	
	Turmsockel und Gerüst.	2 420 „	
	Diverses Bauliches, einschließlich Dampfkesselgebäude	6 000 „	76 000 ℳ.
III.	Dampf- und Maschinenanlage.		
	Dampfkessel 40 qm Heizfläche mit Einmauerung	6 000 ℳ	
	Luft- und Wasserpumpe	2 400 „	
	Dampf-, Luft- und Wasserleitungen	2 500 „	
	Pulsometer mit Montage und Leitungen für Säuren	4 100 „	15 000 ℳ
		Übertrag:	141 000 ℳ

		Übertrag:	141 000 ℳ
IV.	Kiesöfenanlage.		
	12 Stückkiesöfen	18 000 ℳ	
	Flugstaubkammern, Salpeterzersetzung u. Verbindung zum Glover	4 500 „	22 500 ℳ
V.	Kammern und Türme.		
	240 000 kg Blei, die 100 kg mit Lötlohn und Hilfsmaterialien zu 32,50 ℳ	78 000 ℳ	
	Material zur Gloverfüllung und Kosten des Aussetzens	6 000 „	
	Material zu zwei Gay-Lussacs und Aussetzen	9 500 „	
	Diverses zu Türmen und Kammern	6 500 „	100 000 ℳ
VI.	Unvorhergesehenes		26 000 ℳ
			289 500 ℳ

Für den zweiten Fall, d. h. die Errichtung eines Kammersystems unter Benutzung der späterhin gewonnenen Erfahrungen über Einrichtungen zur

Fig. 510.

Schnitt E—F



Verminderung des Kammerraumes durch Reaktionstürme, geben wir aus Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 250 f. die Beschreibung eines von Niedenführ entworfenen Systems, mit einer nach den neuesten Erfahrungen auszuführenden rationellen Kombination von Kammern und Produktionstürmen, für eine Tagesproduktion von 20 000 kg als Monohydrat gerechneter Säure. Die dazu gehörigen Zeichnungen Fig. 507 bis 512 bin ich durch Herrn Niedenführs Entgegenkommen in der Lage hier in größerem und deutlicherem Maßstabe als in jener Veröffentlichung wiedergeben zu können. Als Rohmaterial ist hier Feinkies gedacht, der in den fünf mechanischen Röstöfen a_1, a_2, a_3, a_4 und a_5 abgeröstet wird. Die Gase vereinigen sich in den Flugstaubkanälen *b*. Zum Ausgleich des durch letztere bedingten Zugverlustes werden sie mit entsprechendem Auftrieb in den Gloverturm *c*, und dann in die erste Kammer *d* geführt, die einen Inhalt von 1820 cbm hat und mit Luftschächten oder mit Th. Meyerscher Wasserkühlung (S. 660) versehen sind. Nach *d* kommt der erste Plattenturm *c* mit 10 Lagen von 30 cm Abständen zu je 28 Platten, und einem Querschnitt von 4,5 × 2,7 m (Bleimaß). Auf diesen folgt eine zweite Kammer *e* von 1516 cbm Inhalt, und dann drei weitere Plattenapparate, *g*, *h*, *i*; der erste mit 12 Lagen von 20 cm

Fig. 507.

Schnitt A–B

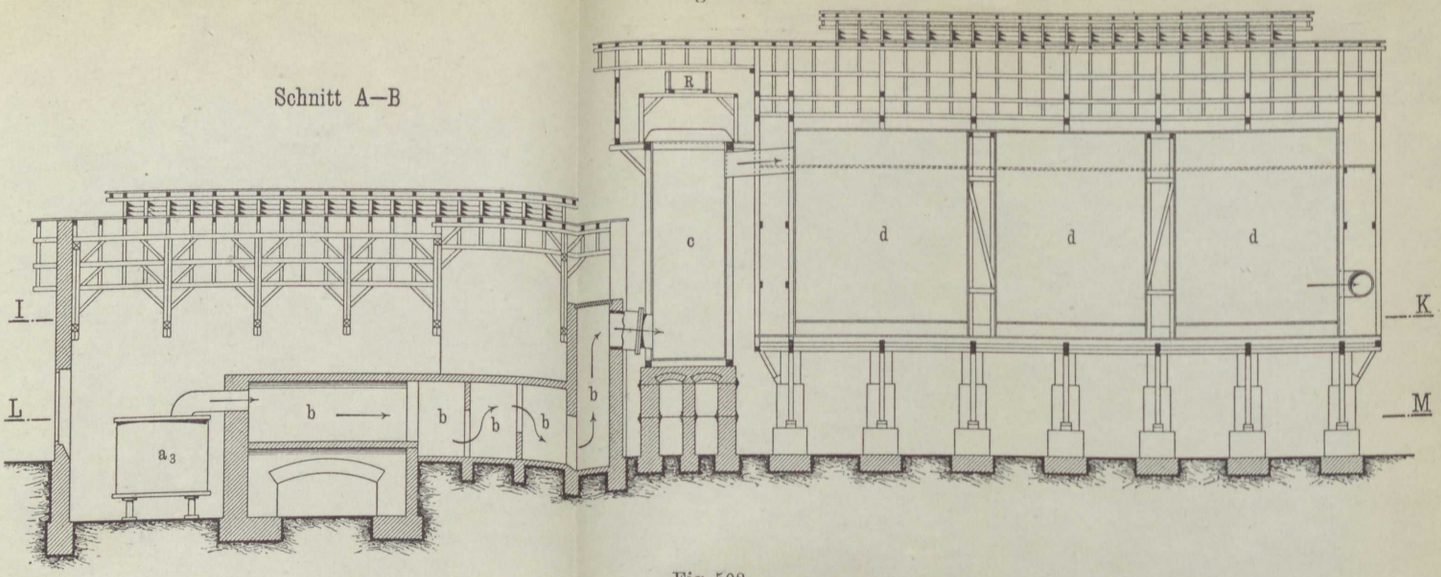


Fig. 508.

Schnitt C–D

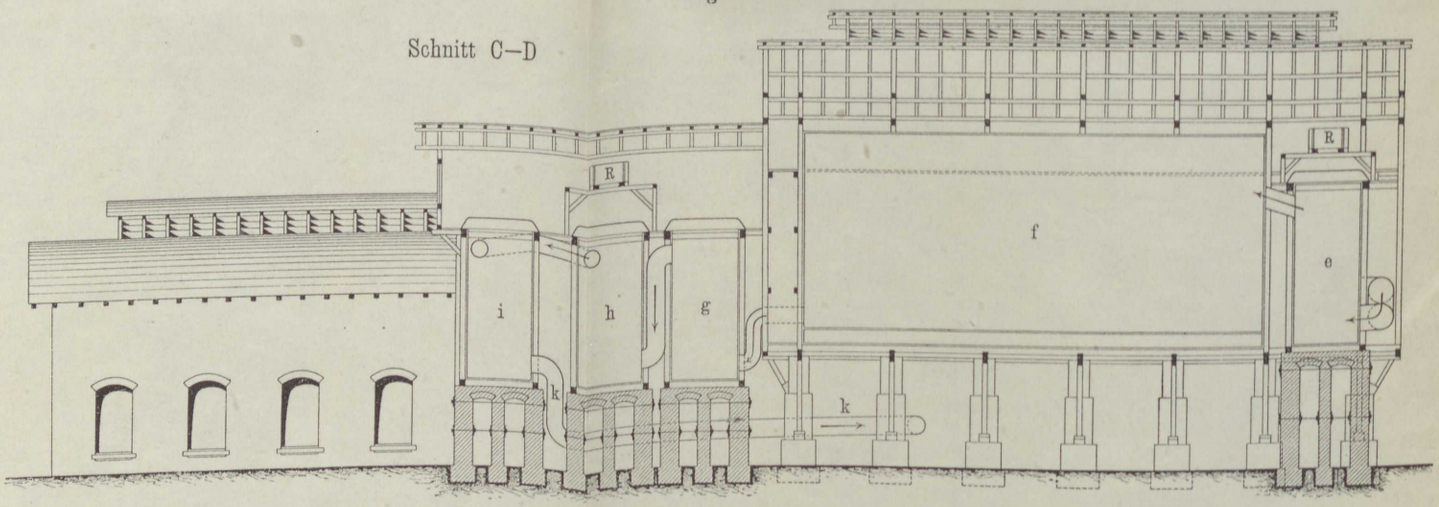
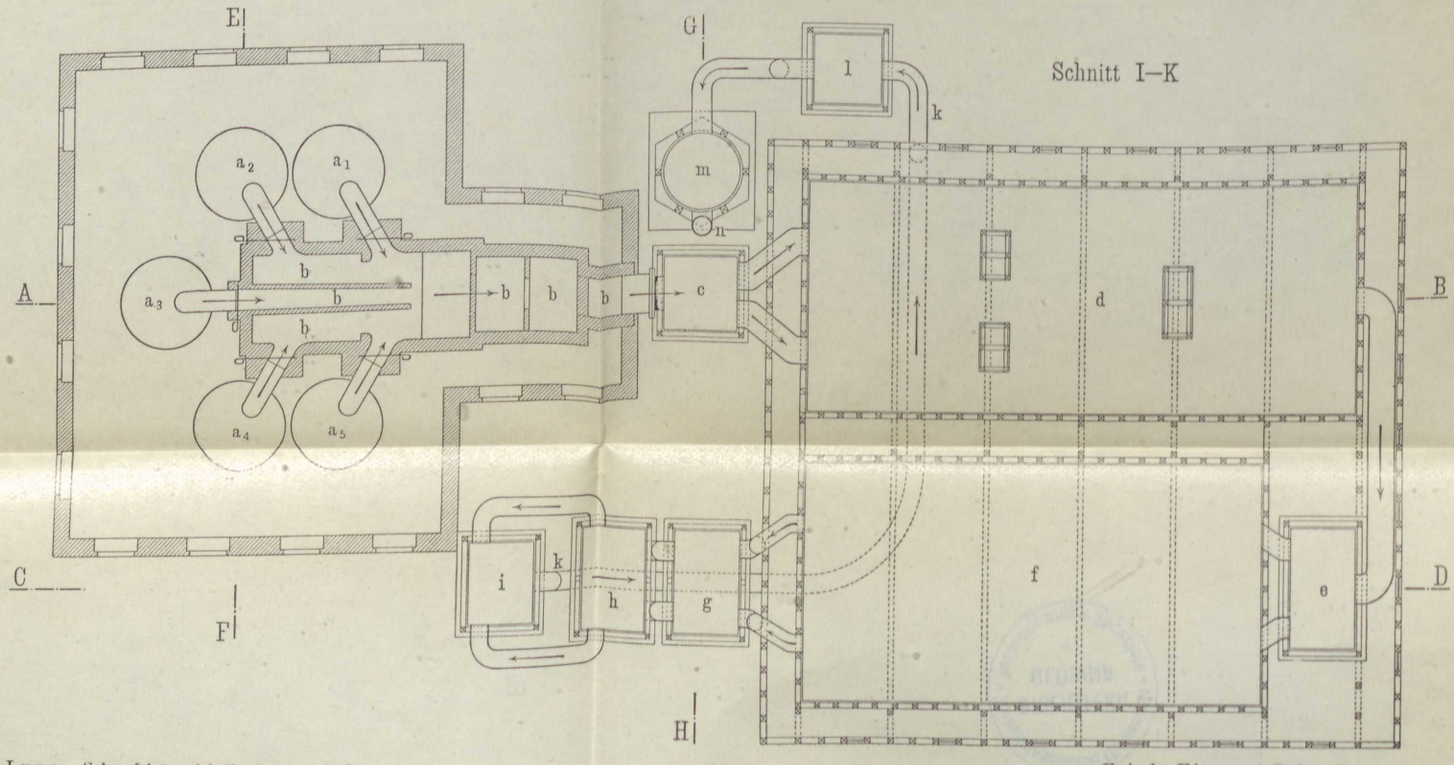


Fig. 509.

Schnitt I–K

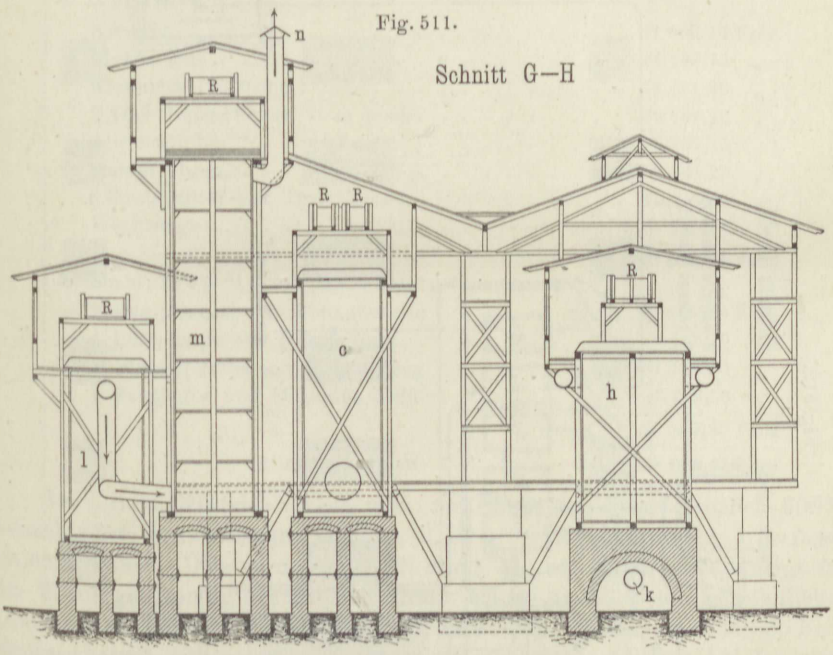


Abstand zu je 24 Platten und 4 × 2,7 m Querschnitt; der zweite mit 14 Lagen von 20 cm Abstand zu je 24 Platten, 4 × 2,7 m, der dritte mit 18 Lagen von 10 cm Abstand zu je 20 Platten, 3,3 × 2,7 m Querschnitt. Dann gehen die Gase durch eine lange Leitung *k* in den als Vor-Gay-Lussac dienenden Plattenturm *l* mit 20 Lagen zu 16 Platten und in den Haupt-Gay-Lussac *m*. Zur Gasbewegung wird zweckmäßig zwischen die beiden Gay-Lussacs ein Ventilator eingeschaltet.

Die Säurezirkulation ersieht man deutlich aus der (in obiger Quelle nicht gegebenen) Zeichnung Fig. 512. Aus dem Gloverturme *c* geht die Säure durch einen Luft- und Wasserkühler in den Behälter R_1. Ein Pulsometer *P* pumpt sie in den Behälter R_6 über dem Gay-Lussac *m*. Von dessen Boden

Fig. 511.

Schnitt G—H



geht sie nach dem Behälter R_2, durch P_1 nach R_7 über dem Platten-Gay-Lussac, von diesem nach Behälter R_3, und wird nach Behälter R_8 über dem Glover gepumpt. Die Kammersäure läuft nach Behälter R_5 und wird teils nach Behälter R_9 über dem Glover, teils nach R_{10} über den Plattentürmen *g*, *h*, *i* gepumpt. Aus diesen läuft sie nach Behälter R_4, wird nach R_{11} über dem Plattenturm *e* gepumpt und läuft dann in die Kammer. Auf den übrigen Zeichnungen ist alles dies ebenfalls durch Pfeile veranschaulicht.

Die Leistung aller einzelnen Apparate berechnet Niedenführ wie folgt:

	kg H_2SO_4
Kammer *d* = 1819 cbm zu 4 kg H_2SO_4	7 276
Plattenturm *e* = 280 Platten zu 12½ kg H_2SO_4	3 500
Kammer *f* = 1516 cbm zu 2 kg H_2SO_4	3 032
Plattenturm *g* = 240 Platten zu 8 kg H_2SO_4	1 920
„ *h* = 288 „ „ 4½ kg H_2SO_4	1 296
„ *i* = 320 „ „ 2 kg H_2SO_4	640
Gay-Lussac- und Glovertürme	2 336
	20 000

Wir verweisen hier auch auf die von Nemes angestellten vergleichenden Berechnungen über die Kosten bei gewöhnlicher Art und bei Intensivbetrieb, oben S. 683.

Die Baukosten eines solchen Systemes werden unten auf S. 1231 aufgeführt werden.

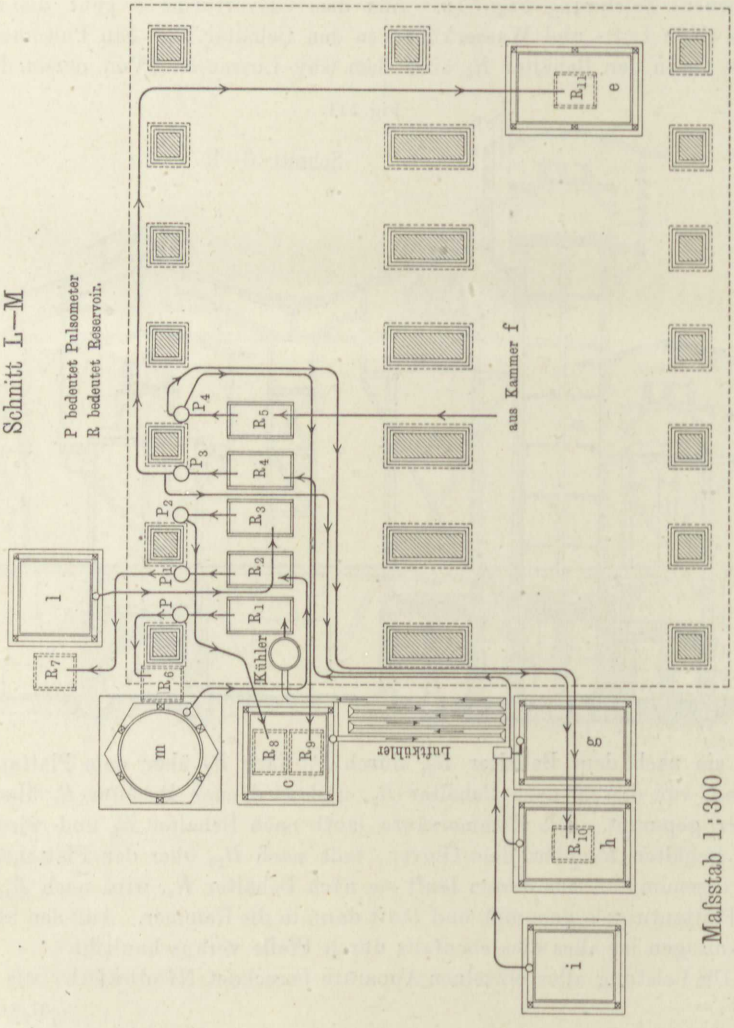


Fig. 512.

Für französische Verhältnisse vergleiche man die von Herrn F. Benker erhaltenen Mitteilungen S. 766 ff., die vor allem den „Intensivbetrieb“ betreffen und die dazu gehörigen Zeichnungen, Fig. 269 und 270. Als Beispiel der Anlagekosten für französische Fabriken mögen dienen die Angaben

von Sorel über die wirklichen Anlagekosten des Systemes D zu L'Oseraie, abgesehen vom Werte des Grund und Bodens:

1. Gebäude.		
Kammerhaus (massiv)	50 700,90	Frcs.
Ofenhaus (massiv)	15 147,15	„
Kesselhaus „	9 269,10	„
Fundamente und Zimmerwerk für Glover- und Gay-Lussactürme	14 604,35	„
Hauptzugkanal	4 940,55	„
Kamin (40 m hoch, 2 m innere Weite)	13 088,35	„
	106 750,40	Frcs.
2. Apparate.		
Kiesöfen	31 686,70	Frcs.
Gloverturm	26 188,75	„
Kammern (4500 cbm)	74 131,80	„
2 Gay-Lussactürme, 20 m hoch	22 804,10	„
Austrittsrohr	6 157,15	„
Dampfröhren	4 541,25	„
Säurebehälter und Druckkessel	15 144,55	„
Werkzeuge	943,05	„
	181 597,35	Frcs.
3. Dampfkessel und Maschinen.		
2 Dampfkessel mit Einmauerung	21 267,60	Frcs.
1 Luftpumpe mit Rohrleitung	9 167,15	„
1 Wasserpumpe mit Rohrleitung	7 114,55	„
1 Ventilator und Maschine dafür	3 192,50	„
	40 741,80	Frcs.
Alles zusammen	329 089,45	Frcs.

Bei „Intensivbetrieb" kann man mit dieser Apparatur jährlich 6000 t konzentrierte Schwefelsäure machen, d. h. mit einem entsprechend geringen Kammerraume. Dies wird ermöglicht durch die besonders große Anlage für die Wiedergewinnung der Salpetersäure. Wenn diese in den gewöhnlichen Dimensionen gemacht worden wäre, so würden die Kosten etwa 38000 Frcs. weniger betragen haben, aber die Erzeugung von Schwefelsäure, bei dem ohne Intensivproduktion üblichen Betrage von $2^1/_4$ kg pro Kubikmeter, würde dann nur 3600 t im Jahre betragen.

Über die Anordnung von Schwefelsäurefabriken in Amerika verweisen wir auf Falding[1]) und Gilchrist[2]).

[1]) Mineral Industry 8, 579 u. 9, 619. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 459.

Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation.

Es kommen für die Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation folgende Faktoren in Anschlag:

die Kosten des Rohmateriales (Schwefel, Schwefelkies, Blende),
der Verbrauch von Salpeter,
der Verbrauch von Kohlen,
die Arbeitslöhne,
die Abnutzung der Apparate,
Kapitalzinsen, Generalkosten usw.,
das Ausbringen an Schwefelsäure.

Es sei zunächst der Salpeterverbrauch und das Ausbringen an Schwefelsäure besprochen. Es muß freilich von vornherein darauf hingewiesen werden, daß die Vergleichung der Angaben aus verschiedenen Quellen ungemein dadurch erschwert wird, daß ganz verschiedene Grundlagen der Berechnung angenommen werden. Die einen rechnen sämtlichen in der Beschickung enthaltenen Schwefel, die anderen nur denjenigen Anteil, welcher wirklich verbrannt ist, indem der in den Rückständen enthaltene Schwefel nicht berücksichtigt wird. Diese Art der Berechnung ist zwar in der Theorie viel rationeller, in der Praxis aber weniger brauchbar als die erstere; man weiß nämlich doch ganz genau, wieviel Pyrit und wieviel Schwefel darin man in die Öfen einbringt, aber da der Gehalt der Rückstände an Schwefel wechselt, so weiß man nicht genau, wieviel verbrannt ist. Ferner handelt es sich doch nicht allein darum, wie der Kammerprozeß selbst, sondern auch darum, wie der Röstprozeß geführt worden ist, wovon der größere oder geringere Gehalt an Schwefel in den Abbränden abhängig ist. Wir werden also im folgenden alle Angaben, soweit es aus den Quellen ersichtlich ist, auf den in der Beschickung enthaltenen Schwefel zurückführen. Der Natronsalpeterverbrauch wird dann entweder in Prozenten von reinem $NaNO_3$, oder in Prozenten von käuflichem Natronsalpeter angegeben, und bei dem letzteren entweder 95-, 96- oder 97proz. Ware zu Grunde gelegt; auch hier also wieder eine, freilich nicht so bedeutende Quelle von Unsicherheit und Abweichungen. 100 Tln. Natronsalpeter entsprechen immer 63,53 Tle. N_2O_5 oder 74,12 Tle. NO_3H oder 134,76 Tle. Salpetersäure von 37° Bé (bei 15° gemessen).

Am schlimmsten steht es mit der Berechnung der erzeugten Schwefelsäure. Nicht nur wird diese einmal auf 50gräd., ein anderes Mal auf 60gräd., ein drittes Mal auf käufliche 66gräd., ein viertes Mal auf wirkliches Monohydrat berechnet, sondern die Berechnung geschieht nach höchst abweichenden, oft ganz falschen Tabellen (s. oben S. 326) und oft wird gar nicht angegeben, ob unter 66gräd. Säure solche von 93 bis 94 Proz., oder „wirkliche 66gräd. Säure“ von 96 bis 98 Proz., oder wirkliches Hydrat SO_4H_2 verstanden sei. Im folgenden soll, soweit es möglich ist, dies aus den Quellen zu entnehmen, alles auf die einzig rationelle Grundlage, nämlich auf Monohydrat (SO_4H_2), bezogen werden. In England berechnen solche Fabriken, welche

gar keine Schwefelsäure verkaufen, und alle solche zur Sulfatfabrikation verwenden, ihr Ausbringen nur indirekt nach der Menge des damit zersetzten Kochsalzes, nach mehr oder weniger willkürlichen festen Annahmen über die pro Einheit des Salzes verbrauchte Menge von Schwefelsäure. Als solche Einheit wird z. B. in einigen der größten englischen Fabriken, welche mit Sulfatflammöfen arbeiten, 81,33 Tle. SO_4H_2 auf 100 Tle. Kochsalz, angenommen. Nun braucht man aber z. B. bei Muffelöfen entschieden weniger Schwefelsäure als bei Flammöfen, und doch nimmt eine Fabrik im Elsaß bei Muffelöfen nur 74 Proz. 66grād. Säure auf das Sulfat = 85,8 Proz. 66grād. Säure oder 80,8 Proz. wirkliches SO_4H_2 auf das Kochsalz an, was obiger Zahl fast gleich kommt. Hierdurch kommt wieder Unsicherheit in die Berechnung. Konsequentermaßen ist man denn oft in den englischen Fabriken dazu übergegangen, die Schwefelsäure ganz zu überspringen und das Ausbringen an Sulfat auf den verbrannten Schwefelkies, bzw. den darin enthaltenen Schwefel, als allein maßgebend anzusehen. Natürlich läßt sich dies aber nur da tun, wo sämtliche erzeugte Säure für die Sulfatfabrikation angewendet wird, was in anderen Ländern die Ausnahme ist.

Oft wird auch nicht erwähnt, ob der zur Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Anteil von Schwefelsäure, welche die Fabrik in Gestalt von saurem Natriumsulfat verläßt, mit eingerechnet worden sei; wo es möglich war, es zu verfolgen, ist im folgenden dieser Anteil mit berechnet worden.

Selbstverständlich ist in dem folgenden nicht alles enthalten, was sich in der Literatur an Angaben der betreffenden Art zerstreut findet; doch genügt jedenfalls das Mitgeteilte, um ein Urteil über die Sachlage zu gewinnen.

I. Verbrauch von Natronsalpeter

(vgl. auch die Angaben S. 677, 678, 679, 681, 905).

1. Bei Anwendung von Rohschwefel.

Auf 100 Tle. beschickten Schwefels:

a) Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

6 bis 9 Tle. nach Knapp[1]). Mindestens 6, bisweilen 7,5 Tle. nach Schwarzenberg[2]). 6 bis 8 Tle. nach Payen[3]). 7 bis 8 Tle. nach Scheurer-Kestner[4]). 8 bis 9 Tle. nach Richardson und Watts[5]). 10 Tle. nach Wright[6]). Die meisten der im englischen amtlichen Berichte für 1888 aufgezählten Werke verbrauchten 9 bis 10 Tle.

b) Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

4 bis 5 Tle. nach Knapp (a. a. O.). 3 Tle. nach Schwarzenberg (a. a. O., S. 322). 5 Tle. nach Payen. 3 bis 4 Tle. nach Scheurer-Kestner (a. a. O.). In mehreren von mir im Jahre 1890 besuchten amerikanischen Fabriken wurden 3 Tle. verbraucht.

[1]) Chem. Technol. **1**, 2, 298 (1866). — [2]) Techn. d. chem. Prod., S. 402. — [3]) **1**, 322 (1877). — [4]) Wurtz, Dictionn. de Chim. **3**, 158. — [5]) Chem. Technol. **3**, 318. — [6]) Chem. News **16**, 93.

2. Bei Anwendung von Schwefelkies.

Auf 100 Tle. beschickten Schwefels:

a) Ohne Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

In den Okerhütten 1857: 14,4 Tle. auf 300 konzentrierte Säure (nach Knapp, a. a. O., S. 344). In den Okerhütten 1859 bis 1863 13,4 Tle. auf 300 konzentrierte Säure[1]). Nach Schwarzenberg 10 Tle. auf 100 Schwefel im Kies. Nach Payen 9 bis 11 Tle. Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 12 bis 14 Tle. Nach Wright (s. oben) in verschiedenen Fabriken bei Kies von 45 bis 50 Proz. 8,5 Tle.; bei solchen von 30 bis 45 Proz. 10 bis 12 Tle.; bei 35 Proz. 12 Tle.; bei einem nicht gut reparierten Systeme im ersten Jahre 9,31, im zweiten 9,84, im dritten 10,02 Tle. Nach Gossage[2]) 13,3 Tle. für 30proz. inländischen Kies. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers 10,8 Tle.; nach denen von Nachbarfabriken 10,5 bei Schliech, 9,4 bei Stufferz, alle drei für 40- bis 50proz. Kies geltend. Nach Privatnachrichten in französischen Fabriken auf 100 kg 50gräd. Säure 1,5 bis 1,97 kg guter Natronsalpeter, oder auf 100 Tle. des angewendeten Pyrits (52,12 kg von 44,44 Proz. Schwefelgehalt) 2,9 bis 3,8 kg, oder auf 100 Tle. Schwefel 6,5 bis 8,5 kg. (Diese Zahlen scheinen viel zu günstig zu sein, namentlich im Vergleich zu den aus derselben Quelle stammenden Zahlen für Fabriken, welche mit Gay-Lussac arbeiten.) Vgl. auch unten Navilles Zahlen.

b) Mit Wiedergewinnung der salpetrigen Gase.

Nach Schwarzenberg 5 Tle. auf 100 Tle. beschickten Schwefels. Nach Payen 7 Tle. Nach Scheurer-Kestner 7 bis 8 Tle.; bei höheren Türmen weniger (a. a. O.). Nach Glover (mit Anwendung seines Turmes) 3,8 Tle. Nach eigenen Erfahrungen des Verfassers bei nicht ganz zureichendem Absorptionsraume 3,5 bis 4,5 Tle.; bei Betriebsstörungen, schlechtem Zustande der Kammern usw. bis 6, selbst 7 Tle. Nach dem von mir eingesehenen Fabrikationsbuche eines der größten und besten Schwefelsäurefabrikanten (im Jahre 1875) 3,57 Tle. (mit Gay-Lussac und Glover). Nach K. Walter (früher in Ruysbroek bei Brüssel) 0,7 Tle. für 100 Tle. 66gräd. Säure = 2,04 Tle. auf 100 Schwefel in 44proz. Pyrit. In den Okerhütten 1877 bei schwefelreichen Erzen 3,75 bis 4,5 Tle., bei bleiischen und melierten Erzen 4,5 bis 6 Tle. auf 100 Schwefel; 1901 im Durchschnitt 4,8 Tle. Nach Privatnachrichten aus französischen Fabriken auf 100 kg 50gräd. Säure 0,9 bis 1,24 kg, auf 100 kg Pyrit 1,73 bis 2,38 kg, auf 100 kg beschickten Schwefel 3,85 bis 5,37 kg Salpeter. Nach selbst gesammelten Notizen von 1878 in deutschen Fabriken mit Gloverturm, auf 100 Schwefel 2,3 bis 3,1 Salpeter, ohne Gloverturm 3,5 bis 4 Salpeter; in englischen Fabriken, sämtlich mit Gloverturm (es wurden nur die besten besucht); in Lancashire braucht man häufig 5 Proz., gewöhnlich 3 Proz., bei Anwendung von extra großen Gay-Lussactürmen 2,2 Proz.; in französischen Fabriken mit Gloverturm 2,7 Proz., ohne Gloverturm 4,2 Proz. bis 4,7 Proz. des beschickten Schwefels.

---

[1]) Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., **6**, 289. — [2]) Richardson u. Watts, S. 317.

Ich habe viele Angaben gesammelt, wonach gut geführte englische Fabriken 2,5 bis 3,5 Tle. auf 100 Tle. Schwefel verbrauchen. In einer Fabrik wollte man gar nur 6,75 kg Salpeter auf 100 kg Schwefelkies, also weniger als 1,5 Proz. des Schwefels, brauchen, mit nur wenig über 1 cbm Kammerraum für 1 kg Schwefel und einem Ausbringen von 2075 kg 96proz. Sulfats auf 1000 Pyrit.

Eine sehr gut geführte deutsche Fabrik, welche besonders große Absorptionsapparate und 1 cbm Kammerraum auf 1 Tl. Schwefel in 24 Stunden besitzt, verbraucht nur 1,8 bis 2,2 Proz. $NaNO_3$ auf 100 verbrannten Schwefel.

Nach Pierron[1]) wird in Frankreich 0,75 bis 1,12 kg Salpeter auf 100 kg H_2SO_4 = 2,25 bis 3,36 $NaNO_3$ auf 100 S bei Anwendung von Kiesen verbraucht, bei Blende 1,0 kg Salpeter für 100 H_2SO_4.

Im Winter wird immer etwas weniger Salpeter als im Sommer gebraucht. Ein irgend erheblicher Unterschied für Anwendung von Salpetersäure oder von Salpeter kann nicht konstatiert werden; eher scheint der Vorteil auf Seiten des Salpeters zu liegen, wenn man nicht die Salpetersäure als solche, sondern den zu ihrer Fabrikation angewendeten Salpeter zur Vergleichung heranzieht.

Guttmann[2]) gibt den Salpeterverbrauch in gewöhnlichen Kammersystemen mit guten Glover- und Gay-Lussactürmen auf 0,75 kg für 100 kg H_2SO_4, und bei Th. Meyers Kammern (S. 659) auf nur 0,60 kg an.

In Amerika rechnet man nach Falding und Gilchrist (1901) als Regel auf 1,05 Salpeter auf 100 H_2SO_4.

II. Ausbringen an Schwefelsäure (SO_4H_2).

(Theorie = 306,25 Tle. auf 100 Schwefel.)

1. Aus Rohschwefel.

Nach Knapp (S. 344) zwischen 290 bis 300, im Mittel 296 Tle.; 300 nicht selten, 290 schon ungünstig, die Zahlen beziehen sich nur auf den verbrannten Schwefel, sowie auch jedenfalls die folgenden.

Nach Schwarzenberg 297 Tle. SO_4H_2 = 319,35 Tle. Säure von 66° Bé oder 93 Proz. SO_4H_2.

Nach Payen (1877, **1**, 321) „gewöhnlich 296 bis 300 Tle.; man hat selbst die theoretische Menge erhalten“ (??!). Nach Scheurer-Kestner (a. a. O.) 290 bis 300 Tle.

In einigen von mir 1890 besuchten amerikanischen Fabriken wurde das Ausbringen = 305 Tle. H_2SO_4 angegeben, was nur auf unrichtigen Tabellen beruhen kann.

2. Aus Pyrit.

In den Okerhütten 1857 auf 1,89 Ztr. Erz 1 Ztr. Säure von 66° (Knapp); 1859 bis 1863 1,729 Ztr. Erz auf 1 Ztr. Säure von 66°[3]). 1877 wurden nach Bräuning aus 100 Schwefelkies 160 Tle. Kammersäure von 50° Bé erhalten; aus 100 schwefelreichen Kupfererzen 140 bis 150 Tle.,

---

[1]) Mon. scient. 1900, S. 567. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1334. — [3]) Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., **6**, 298; genauere Tabellen auch daselbst, S. 273.

aus 100 melierten Erzen 90, aus 100 Bleierzen 70 Tle. Kammersäure. Der Schwefelrückhalt beträgt bei den (stets etwas bleiglanzhaltigen) Kiesen 6 Proz., bei den übrigen Erzen 10 bis 12 Proz.

In vier belgischen Fabriken 1854 (offizieller Bericht) auf 100 beschickten Schwefel im Pyrit: 242, 237, 259 und 238 Tle. SO_4H_2. Dagegen waren dieselben Fabriken durch verbesserte Einrichtungen im Jahre 1874 dahin gekommen [1]), folgende Ergebnisse zu erzielen: 87,81 — 92,17 — 85,50 — 89,30 Proz. der theoretischen Quantität oder 268,8 — 282,4 — 261,8 — 273,5 Säure SO_4H_2 auf 100 S.

Nach Schwarzenberg in den besten französischen Fabriken auf 100 Schwefel in der Beschickung 258,7 Tle., auf 100 wirklich verbrannten Schwefel 283,43 Tle. SO_4H_2. Genau dieselbe Angabe findet sich bei Payen, mit dem Bemerken, daß man für gewöhnlich auf 100 kg 46proz. Pyrit 110 bis 114 Säure erhalte (= 239,1 bis 250 Tle. SO_4H_2 auf den Schwefel). Nach Scheurer-Kestner solle man aus dem wirklich verbrannten Schwefel des Pyrits dieselbe Ausbeute wie bei Rohschwefel erlangen, also 290 bis 300 Tle. (?). Nach Wright erhält man aus reichem spanischen Kiese 82 bis 84 Tle. des Schwefels als Säure; von dem Verluste von 16 bis 18 Proz. kommen 4 bis 5 Proz. auf den Schwefel in den Abbränden, 12 bis 13 Proz. auf sonstige Verluste. Dies entspricht einem Ausbringen von 251 bis 257,25 SO_4H_2 auf 100 Schwefel in der Beschickung (augenscheinlich in einem ungenügenden Kammersysteme). Ein ungenannter Chemiker in den Chem. News **14**, 22 gibt das Ausbringen aus 30proz. irländischem Kies auf 82 bis 81,1 Proz. des theoretischen an (einschließlich Verlust in den Abbränden).

Nach meinen Ermittelungen teils aus eigener Erfahrung, teils aus den von mir eingesehenen Fabrikationsbüchern großer englischer Fabriken (wobei jedoch die Menge der Schwefelsäure fast immer nur nach der des damit zersetzten Kochsalzes berechnet war, vgl. oben); a) 238,5 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel bei Anwendung von 40proz. Pyritschliech in Muffelöfen. b) 240,0 mit 42proz. Stuffkies, beides ohne Gay-Lussacturm. c) 263,2 (eigene Erfahrung mit Gay-Lussacturm, aber bei großen Betriebsstörungen). d) 272 bis 275 (eigene längere Erfahrung mit einem Glover- und einem nicht ganz zureichenden Gay-Lussacturme). e) 276,4 (Durchschnittsertrag einer der größten und besten nordenglischen Fabriken, welche mit Gay-Lussac- und Gloverturm arbeitet und 301,55 Ertrag auf den wirklich verbrannten Schwefel rechnet). f) Nach Privatmitteilungen (1878) aus verschiedenen der besten deutschen und französischen Fabriken, welche, auf gleiche Größen reduziert, merkwürdig übereinstimmen: 270 bis 272 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel, oder 285 bis 290 auf den verbrannten Schwefel. Namentlich in wärmeren Himmelsstrichen ist das Ausbringen, auch bei zureichendem Kammerraume, im Sommer stets etwas geringer (etwa 3 Proz.) als im Winter.

Der Kohlenverbrauch für Kammerbedarf allein beträgt 16,3 kg auf 100 kg SO_4H_2 im Durchschnitt von acht französischen Fabriken, welche ohne Gloverturm arbeiten; in einer englischen Fabrik mit Gloverturm, aber einschließlich des Dampfes für die Luftpumpe, also einschließlich der Kon-

[1]) Chandelon in Wagners Jahresber. f. 1874, S. 274.

zentration von 60 bis 62° Bé, betrug das Jahresmittel 17,5 kg auf 100 kg SO_4H_2. Die Chemische Fabrik Rhenania braucht (1902) für 100 kg 60proz. Säure rund 8,5 kg Kohlen einschließlich Luftpumpenbetrieb.

Andere, teils höhere, teils niedrigere Angaben finden sich im folgenden, wobei ich einige der Angaben aus früheren Auflagen als wenig zuverlässig fortlasse.

Kienlen[1]) gibt folgende Zahlen über die in den besten französischen Fabriken im Jahre 1889 geleistete Arbeit. Bei gutem Kies und richtig gebauten Apparaten ist das Ausbringen auf 100 Tle. verbrannten Schwefel 295 Tle. H_2SO_4. 100 Tle. Kies lassen etwa 68 Tle. Abbrände mit einem Durchschnittsgehalte von 1 Proz. Schwefel. Bei Erz von Saint Bel mit 51,5 Proz. Schwefelgehalt geben 100 Tle. Kies $2{,}95 \times (51{,}5 - 0{,}68) = 150$ Tle. Schwefelsäuremonohydrat, entsprechend einem Ausbringen von 291 H_2SO_4 auf 100 in der Beschickung enthaltenen Schwefel. Der Verlust von 15,25 Tln. oder 4,97 Proz. H_2SO_4 verteilt sich wie folgt:

Proz. Schwefel als Schwefelsäure erhalten	95,03
„ „ in den Austrittsgasen verloren	3,65
„ „ „ „ Abbränden verloren	1,32
	100,00

Der Durchschnittsverbrauch an Salpeter beträgt nach ihm in den besten Fabriken 0,90 auf 100 $S_2HO_4 = 1{,}35$ auf 100 Pyrit oder 2,60 auf den Beschickungsschwefel und zwar selbst bei „Intensivbetrieb", wo man aus 1 cbm Kammerraum in 24 Stunden 3,5 bis selbst 4 kg H_2SO_4 herausbekommt.

Im Folgenden kann ich, durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. O. Güssefeld, die Betriebsresultate der Fabriken von Emil Güssefeld in Hamburg und Kastrup (bei Kopenhagen) mitteilen, welche ich aus den mir vorliegenden Originalausweisen der sechs Jahre 1884 bis 1889 ausziehe. Diese Aufstellungen gewähren gleichzeitig ein recht gutes Beispiel davon, wie derartige Angaben über Betriebsergebnisse zusammengestellt werden sollten.

A. Hamburger Fabrik.

Verwendeter Schwefelkies: Rio Tinto.

Durchschnitt der jährlich verbrannten Menge	2775,6	t
„ des Schwefelgehaltes im Kies	48,8	Proz.
„ der Menge des Schwefels im verbrauchten Kies	1354,6	t
„ der erzeugten Menge von 50gräd. Schwefelsäure (53° D)	6322,2	t
Dieselbe auf H_2SO_4 umgerechnet	3948,2	t
Schwefel in der erzeugten Säure enthalten	1290,0	t
„ verloren	64,6	t
Prozent des Schwefels in den Abbränden verloren[2])	2,69	Proz.
„ „ S verloren im Kammerprozeß	2,03	„
„ „ S „ „ ganzen	4,71	„
95proz. Chilisalpeter verbraucht im ganzen	50,9	t
„ „ „ in Prozent des Schwefels	3,75	Proz.
„ „ „ „ „ von 50gräd. Säure	0,80	„
Wirkliches H_2SO_4 erzeugt auf 100 Kies	142,5	„
„ „ „ „ 100 Schwefel	291,9	„

[1]) Monit. Scient. 1889, S. 1238. — [2]) Unter der Annahme von 70 Tln. Abbrände auf 100 frisches Erz; Schwefelgehalt der Abbrände 2,8 bis 4,0 Proz.

B. Kastruper Fabrik.

Schwefelkies verbrannt (Jahresdurchschnitt)	1896,2 t
Schwefelgehalt des Kieses „	49,2 Proz.
Menge des im Kiese enthaltenen S (Jahresdurchschnitt)	932,8 t
„ der erzeugten 50gräd. Säure (53° D)	4215,2 t
Dieselbe umgerechnet auf H_2SO_4	2534,5 t
Schwefel in der erzeugten Säure enthalten	860,2 t
„ verloren im ganzen	71,9 t
„ „ in den Abbränden	6,85 Proz.
„ „ im Kammerprozesse	0,90 „
„ „ „ ganzen	7,75 „
95proz. Chilisalpeter verbraucht (Durchschnitt)	22,92 t
„ „ „ auf 100 S	2,41 Proz.
„ „ „ „ 50gräd. Säure (53° D)	0,50 „
Wirkliches H_2SO_4 erzeugt auf 100 S	282,9 „
Kohlen verbraucht (Jahresdurchschnitt)	309,4 t

Hierzu wird die Bemerkung gemacht, daß die Irrtümer, welche durch Ungenauigkeit in der Inventur, in den Tabellen usw. entstehen können, den Gesamtbetrag um nicht mehr als 4 Tle. H_2SO_4 auf 100 S verändern können, so daß z. B. die Minimalmenge der in der Hamburger Fabrik erzeugten Schwefelsäure möglicherweise statt 291,9 nur 288 Tle. auf 100 S, aber nicht darunter, sein kann.

Die Verluste beim Schwefelsäurebetriebe. Die Ursachen des Verlustes an Salpeterverbindungen sind früher (S. 953) ausführlich besprochen worden. Es sind:

1. Verlust an in die äußere Luft geführten Salpetergasen.
2. Die in der Kammersäure enthaltenen Stickstoffverbindungen.
3. Die zu Stickoxydul oder Stickstoff reduzierten Salpetergase.

Der Verlust an Schwefelsäure selbst, der auch in den besten Fabriken mehrere Prozent des in Arbeit genommenen Schwefels beträgt, rührt von folgenden Ursachen her:

1. Unvollkommene Verbrennung des Schwefels (Verlust in den Abbränden). Dieser ist früher ebenfalls besprochen worden (S. 477, 479, 499, 550 usw.). Bei Rohschwefel ist dieser Verlust höchst unbedeutend, bei Schwefelkies ist er um so größer, je ärmer die Erze sind, und er schwankt auch sehr stark nach der Konstruktion der Öfen und der Sorgfalt, mit der sie betrieben werden, von 1 bis 10 Proz. und mehr Schwefel auf 100 Kies, oder 2 bis 30 Proz. des Gesamtschwefels. Ein Teil des Schwefels wird übrigens auch oft als solcher sublimiert, findet sich in den Röhren und in der Schwefelsäure selbst und ist immer als Verlust zu betrachten.

2. Verluste an Schwefeldioxyd durch Undichtheiten der Brenner, Röhren, Kammern usw. Durch schlechten Zug kann viel Verlust entstehen, indem die Türen der Kiesöfen, Salpeteröfen usw. fortwährend ausblasen. Schlechte Verbindungen von Röhren usw., namentlich aber zu weit getriebene Abnutzung der Kammern führen zu großen Verlusten. Ich habe Kammern gesehen, die nach ihrem endlichen Stillstande im Inneren das Bild des gestirnten Himmels darboten, durch die unzähligen kleinen Löcher in ihrer Decke, und Wright[1]) hat unabhängig davon genau denselben Vergleich gemacht. Viele Fabrikanten haben keinen Begriff von den großen Verlusten,

[1]) Chem. News **16**, 93.

die sie auf diesem Wege erleiden, indem sie aus höchst übel angebrachter Sparsamkeit eine Kammer zu lange gehen lassen und nur durch Flicken nachzuhelfen suchen. Wright fand bei einem Kammersysteme, das drei Jahre lang ohne genügende Reparaturen gehen mußte:

	Salpeter für 100 Tle. verbrannten Schwefel	Kubikmeter Kammerraum pro Kilogramm Schwefel täglich	Faktisches Ausbringen (Theorie = 100)
Erstes Jahr	9,31	1,150	81,5
Zweites Jahr	9,84	1,073	75,4
Drittes Jahr	10,02	1,017	68,4

3. Verluste an Schwefeldioxyd durch unvollkommene Umwandlung in Schwefelsäure. Ein sehr kleiner Teil dieses Schwefeldioxyds kann in der Kammersäure aufgelöst bleiben, wenn keine Stickstoffsäuren im Überschusse sind; der größte Teil nicht in Schwefelsäure umgewandelter schwefliger Säure entweicht aus dem Kamine in die äußere Luft. Der Grund davon kann liegen in unregelmäßiger Fabrikation überhaupt; in Mangel an Salpeter; in unzureichendem Kammerraume; in unzureichendem Zuge usw., wie es früher ausführlich erörtert worden ist. Bei Nichtvorhandensein eines Gay-Lussacturmes sind die Verluste aus dieser Quelle fast immer viel größer, als wenn ein solcher vorhanden ist, aus früher gegebenen Gründen. Die sehr abweichenden Angaben über das Ausbringen an Schwefelsäure erklären sich zum großen Teile allein hieraus.

Kostenaufstellung für Schwefelsäurefabrikation.

1. Aus Schwefel.

(Ältere Angaben in der 2. Aufl., S. 903.)

Die folgende Kostenaufstellung für Säure aus Rohschwefel, bezogen auf eine im Jahre 1888 betriebene amerikanische Fabrik, verdanke ich einer durchaus zuverlässigen Quelle.

Verarbeiteter Rohschwefel, 1 637 127 Pfd. . . .	19 070,00	Doll.
Salpeter, 91 057 Pfd.	1 858,00	„
Schwefelsäure, 66° Bé = 71° D (zur Zersetzung des vorigen), 80 380 Pfd.	402,00	„
Arbeitslohn für Fabrikation und Reparaturen . .	2 096,81	„
Bureaukosten	3 100,00	„
Kohlen, 454 t	463 00	„
Öl, Werkzeuge usw.	240,00	„
Materialien für Reparaturen	688,00	„
Abschreibung auf Gebäude, Öfen und Kammern zu 50 Cents auf jede erzeugte Tonne Säure .	1 721,00	„
Desgl. auf Maschinen, Kessel usw. zu 10 Cents .	344,00	„
Versicherung	775,00	„
Kapitalzins, 6 Proz. auf 60 000 Doll.	3 600,00	„
Grundrente	204,00	„
Erzeugte Säure 60° Bé (71° D), 6 885 373 Pfd. =	34 561,81	Doll.

Also Kosten von 100 Pfd. [= 45,3 kg Säure, 60° Bé (71° D)] 50,2 Cents.

NB. Da das nebenbei erhaltene Bisulfat dort gar keinen Handelswert hat, so ist dafür nichts abgezogen. Der auffällig hohe Salpeterverbrauch wurde durch einen zu kleinen Gay-Lussacturm veranlaßt.

Stahl[1]) bezeichnet frühere Angaben von Adams und Kelley als unrichtig. Nach ihm stellen sich im Osten von Nordamerika die Kosten für 50 grād. Kammersäure (ohne Verpackung usw.) aus Schwefel wie folgt:

2,5 Tonnen Schwefel (5600 Pfd.) zu 21 Doll. . . .	52,50	Doll.
225 Pfd. Salpeter	4,50	„
200 Pfd. Schwefelsäure 60° Bé zu —,40 Doll. . . .	—,88	„
4 Arbeiter einschließlich Feuermann	6,—	„
Abnutzung der Öfen, Kammern, Gebäude	5,40	„
Reparaturen	2,70	„
Kohlen, Beleuchtung usw.	2,—	„
Verwaltungskosten	5,—	„
Verzinsung des Kapitals	5,—	„
13,5 t Kammersäure	83,98	Doll.
1 t „	6,22	„

2. Aus Schwefelkies.

(Viele ältere Angaben in der 2. Aufl., S. 704 ff.)

Angaben aus deutschen Quellen.

F. Curtius[2]) macht ausführliche Angaben über die Kosten in seiner eigenen Fabrik, welche $^9/_{10}$ aller Säure als solche verkaufte. Die Kammersysteme hatten je 3000 cbm Inhalt ohne Glover- und Gay-Lussactürme; die Kammersäure war 51° Bé stark und wurde durch Dampf auf 60° Bé gebracht. Der Kies war bis 1876 westfälischer Stückkies von 42 bis 44 Proz., von 1876 bis 1879 spanischer Stückkies von 46 bis 49 Proz. Alle Zahlen beziehen sich auf 1000 kg Schwefelsäure von 60° Bé, aber ausschließlich Verpackung und Transport. Im folgenden sind nur die Maxima, Minima und arithmetischen Mittel (alle in Reichsmark) der 14 Jahre von 1865 bis 1878 angegeben.

	Minimum	Maximum	Mittel
1. Arbeitslohn	5,36	8,49	6,55
2. Generalkosten	3,40	4,73	4,23
3. Handlungskosten	1,98	2,77	2,32
4. Reparaturen	3,31	9,31	5,93
5. Abschreibungen	2,24	3,72	2,83
6. Kapitalzinsen	3,11	4,25	3,56
Summa . . .	19,40	33,26	25,42
7. Extra-Anlagekosten	0,00	6,63	1,61
Arbeitstage des Kammerraumes . . .	304,4	352,4	329,4

(Diese Beträge sind weit höher, als die in vollkommen zuverlässiger Weise anderweitig erhaltenen Angaben und müssen daher nicht normale Ver-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 54. — [2]) Chem. Ind. 1879, S. 187.

hältnisse obgewaltet haben. Man vergleiche namentlich die jetzt folgenden neuen Aufstellungen.)

Folgende Kostenaufstellung bezieht sich auf die Ergebnisse zweier deutschen Fabriken, für welche ich von der ersten Quelle (den Eigentümern) die aus den Büchern direkt entnommenen Zahlen beibringen kann. Allerdings stammen die drei ersten Beträge (also die Materialien) aus einer, und die übrigen Beträge aus einer anderen Fabrik, aber da ich beide auf 1000 H_2SO_4 verrechnet habe, so stellt das Ganze eine durchaus authentische Kostenberechnung für das Jahr 1889 vor.

Kosten von 1000 kg wirklichem H_2SO_4, in Form von 60grädiger Säure, in Deutschland 1889.

702 kg 47proz. Kies zu 1,50 ℳ pro 100 kg	10,53 ℳ
13,1 kg Chilisalpeter zu 20 ℳ pro 100 kg	2,62 „
132 kg Kohlen zu 1 ℳ pro 100 kg	1,32 „
Arbeitslohn für Fabrikation	3,36 „
Reparaturen an Gebäuden und Apparaten	1,81 „
Generalkosten und Verwaltung	2,56 „
Abschreibung	3,00 „
	25,20 ℳ

[Verpackung ist hierbei nicht einbegriffen, ebensowenig Kapitalzinsen.]

Für deutsche Verhältnisse entnehme ich ferner folgendes der Arbeit von Lüty und Niedenführ in Zeitschrift f. angew. Chem. 1902, S. 242 ff., deren Berechnungen basieren auf eine Anlage von 20000 kg Leistung an H_2SO_4 pro 24 Stunden bei Anwendung der am meisten benutzten etwa 50 Proz. Schwefel haltenden portugiesischen Pyrite. Man kann dann für gut konstruierte und geleitete Kammeranlagen gewöhnlicher Art eine Ausnutzung des Rohstoffes von etwa 94,5 Proz. annehmen, indem bis $3^1/_2$ Proz. des aufgewandten Schwefels in den Abbränden, 2 Proz. bei der Umwandlung der erzeugten schwefligen Säure zu Kammersäure verloren gehen. Bei einem Preise von 2 ℳ pro 100 kg Pyrit nach Abzug des Wertes der Abbrände resultieren demnach die Kosten des Schwefelrohmaterials für 100 kg als Monohydrat gerechnete Kammersäure mit 1,28 ℳ.

Der Verbrauch an 36° Salpetersäure stelle sich bei einem rationell betriebenen Kammersystem für 100 Tle. Monohydrat auf etwa 1,1 Proz., also wenn 100 kg derselben 19 ℳ kosten, auf 21 ₰.

Der Kohlenaufwand bei der Kammersäureerzeugung beläuft sich auf 100 Tle. als Monohydrat gerechneten Produkts auf 12 Proz., also bei einem Preise des Heizmaterials von 16 ℳ pro Tonne auf ungefähr 19 ₰.

Die für den Gesamtbetrieb in 24 Stunden erforderlichen Arbeiter sind:

für die Dampfanlage	2 Mann
„ Zufuhr der Rohstoffe und Abfuhr der Abbrände und Diverses	3 „
„ die Röstöfen (Stückkies und Feinkies)	8 „
„ den Kammerbetrieb (automatische Säurehebung vorausgesetzt)	2 „
	15 Mann

Bei 3 ℳ Taglohn ergeben sich demnach für 100 kg als Monohydrat gerechneter Säure $22^1/_2$ ₰. Bedient man sich zur Erzeugung der schwefligen

Säure der mechanischen Röstöfen, so stellen sich die Arbeitslöhne für 100 kg H_2SO_4 nur auf etwa $16^1/_2$ ₰.

Für Reparaturen sind 14 ₰ für 100 kg Produkt ein entsprechender Satz. Generalunkosten sollen hier nicht in Betracht gezogen werden, da für diese bei dem alten und neuen Verfahren ein Unterschied nicht anzunehmen ist.

Der in der Praxis am meisten unter den den Gestehungspreis der Säure gebenden Faktoren schwankende ist der für Amortisation, wie sich aus den in Betracht zu ziehenden Anlagekosten ergibt. Diese würden bei einer Kammeranlage, wie man sie in den 80er Jahren des verflossenen Jahrhunderts zu bauen pflegte, für deutsche Verhältnisse bei rationeller ökonomischer Durchführung sich folgendermaßen zusammenstellen:

1. Bodenfläche 2500 qm à 20 ℳ	50 000 ℳ
2. Gebäulichkeiten etwa	100 000 „
3. Dampf- und Maschinenanlage	16 000 „
4. Kiesöfen und Gaskanäle	48 000 „
5. Glover, Kammern und Gay-Lussacs	156 000 „
Summa . .	370 000 ℳ

Hieraus ergibt sich bei einer mittleren Amortisation der Anlagekosten von $7^1/_2$ Proz. und bei 5 Proz. Verzinsung des Anlage- und Terrainwertes ein jährlicher Betrag von 42 000 ℳ also für 100 kg als Monohydrat gerechneter Säure, eine Amortisations- und Verzinsungsquote von 58 ℳ 3 ₰[1]).

Es wurde in vorstehendem betont, daß die mit 370 000 ℳ ausgesetzten Anlagekosten für eine rationelle ökonomische bauliche Ausführung gelten; für viele existierende Kammeranlagen trifft diese Voraussetzung nicht zu und ist für die in Frage stehende Produktion ein Kapitalaufwand von 450 000 ℳ und darüber keine Seltenheit. Bei einer solchen Summe beträgt aber die Amortisation und Verzinsung auf 100 kg Produkt 75 ₰ und darüber.

Bei der ausschlaggebenden Bedeutung, die die Anlagekosten für die Rentabilität des Bleikammerprozesses besitzen, ist in den Fachkreisen der Frage ihrer Verminderung stets ein lebhaftes Interesse gewidmet worden, das mit der fabrikatorischen Durchführung des Anhydridverfahrens eine um so intensivere Anregung erfuhr, als man bei der hochentwickelten Technik des Kammerbetriebes nur in der Reduzierung der Amortisations- und Verzinsungsquote seiner Apparatur eine ins Gewicht fallende Verbilligerung der Produktgestehungskosten vorabsehen konnte. Und in der Tat haben die bezüglichen Bestrebungen in den letzten Jahren dazu geführt, daß für den Kammerprozeß, und zwar in erster Linie durch intensivste Ausnutzung des Reaktionsraumes eine bedeutende Herabsetzung der Säureselbstkosten bewirkt worden ist. Wir haben auch gesehen, wie Niedenführ ein Kammersystem nach solchen Prinzipien konstruiert (S. 709 ff.).

Für ein so ausgeführtes Intensivsystem, dessen Aufwand an Reaktionsraum praktisch erprobten Verhältnissen entspricht, ergeben sich folgende

---

[1]) Die Abweichung dieses Kostenanschlages von dem S. 1215 f. für dieselbe Produktion gegebenen erklärt sich wie folgt. In dem dort angeführten, neueren Anschlage ist eine billigere Gebäudekonstruktion angenommen, ferner nicht (wie oben im Text) Feinkiesöfen, sondern Stückkiesöfen. Auch ist dort ein geringerer Kammerraum als oben gesetzt, und die Rubrik „Unvorhergesehenes“ ist in Nr. 5 gleichfalls mit enthalten.

Anlagekosten (die Grundpreise entsprechen den eingangs für ein System früherer Ausführungsweise eingesetzten Werten):

1. Terrain 1850 qm à 20 ℳ	37 000 ℳ
2. Gebäulichkeiten etwa	34 000 „
3. Dampf- und Maschinenanlage	16 000 „
4. Kiesofen (Herreshofföfen und Gaskanäle)	50 000 „
5. Kammern und Türme	98 000 „
Summa	235 000 ℳ

Hieraus ergibt sich bei $7^1/_2$ Proz. Amortisation der Gebäude und Apparate und 5 Proz. Verzinsung des Kapitalaufwandes für diese und das nötige Terrain ein jährlicher Betrag von 26600 ℳ bzw. für 100 kg als Monohydrat gerechnetes Produkt 37 ₰ Amortisation und Verzinsung.

Ferner haben wir S. 706 gesehen, wie sich Niedenführ ein nur aus Reaktionstürmen, ohne Kammern, hergestelltes System vorstellt. Lüty und Niedenführ (a. a. O. S. 252) berechnen die Kosten einer solchen Anlage, die natürlich bis jetzt nur auf dem Papiere steht, für 2500 kg verbrennenden Schwefel = 7200 kg H_2SO_4 Tagesleistung:

1. Terrain 350 qm à 20 ℳ	7 000 ℳ
2. Gebäulichkeiten etwa	6 000 „
3. Dampf- u. Maschinenanlage einschließlich Ventilator	8 500 „
4. Feinkiesöfen und Flugstaubkammern	14 500 „
5. Türme	48 000 „
Summa	84 000 ℳ

Dies gibt unter den früher aufgeführten Bedingungen amortisiert und verzinst für 100 kg als Monohydrat berechnete Säure eine Belastung der Selbstkosten von 38,4 ₰. Sind wir für ein aus Reaktionstürmen bestehendes System von nur 7200 kg H_2SO_4 als Tagesleistung so zu einem Betrage gekommen, der nur um 1,4 ₰ ungünstiger ausgefallen ist als für die große aus Kammern und Plattentürmen konstruierte Anlage mit 20000 kg täglicher Produktion, so ist damit der Weg gezeigt, auf dem auch bei kleineren Säuresystemen eine sehr niedrigere Amortisations- und Verzinsungsquote erreicht werden kann.

Natürlich werden sich für die mit Reaktionstürmen kombinierten Kammersysteme auch die Reparaturkosten niedriger stellen, als für die älteren nur aus Kammern bestehenden Anlagen.

Fassen wir die Resultate vorstehender Untersuchungen über den Gestehungspreis nicht konzentrierter Schwefelsäure nach dem alten Kammerverfahren für die frühere und die moderne neuere Ausführungsweise zusammen, so ergeben sich für 100 kg als Monohydrat gerechnete Säure folgende Werte (s. Tabelle a. f. S.).

In der aufgeführten Tabelle repräsentiert der Salpetersäureaufwand 8 bis 9 Proz. der Gestehungskosten des Produktes, eine Ausgabe, die beim Anhydridverfahren zwar in Wegfall kommt, an deren Stelle aber werden andere, nicht unbeträchtliche Werte treten.

Weitere Angaben über die Gestehungskosten von Schwefelsäure nach verschiedenen Turmsystemen finden sich im 5. Kapitel.

Mit obigen Zahlen vergleichen nun Lüty und Niedenführ die Gestehungskosten bei Herstellung der Schwefelsäure als Anhydrid nach den neueren Kontaktverfahren (11. Kapitel).

	Ältere Systemform nur aus Bleikammern bestehend mit Röstöfen für Handbetrieb *M*	Neues System aus Bleikammern (eventuell nach Meyerschem System) mit Plattentürmen kombiniert bei Anwendung mechanischer Röstöfen *M*
Pyritkosten	1,28	1,28
Salpetersäureverbrauch	0,21	0,21
Kohlenverbrauch	0,19	0,19
Arbeitslöhne	0,225	0,165
Reparaturen	0,14	0,12
Amortisation und Verzinsung . . .	mindestens 0,583 bis 0,70 und darüber	In Rücksicht auf den kleineren Umfang der Anlage sicher nicht über 0,37
100 kg als H_2SO_4 gerechnete Säure kosten also ohne Generalspesen .	2,628 bis 2,745 bzw. bei den häufig zu findenden höheren Anlagekosten entsprechend mehr	2,329 Bei weiterer Verminderung des Kammerraumes durch Ersatz mit Reaktionstürmen eventuell noch weniger

Soweit sich zurzeit beurteilen läßt, stellt sich nach ihnen eine Anhydridanlage für eine 20000 kg Monqhydrat entsprechende Tagesleistung wohl für keine der existierenden Methoden billiger als auf 400000 *M*. In vorstehender Summe wird der Grundstückwert für einen gleichen Platzbedarf wie bei der vorher berechneten aus Kammern und Plattentürmen kombinierten Anlage also für etwa 1850 qm à 20 *M* mit beiläufig 37000 *M* anzunehmen sein. Rechnet man wieder eine fünfprozentige Verzinsung des Kapitalaufwandes und eine $7^1/_2$prozentige Amortisation der Baukosten, so resultiert für die Selbstkosten von 100 kg als Monohydrat gerechneter Säure eine Ausgabe von mindestens 67 ₰. Die Lizenzabgaben, die von den Besitzern der verschiedenen Verfahren für die in Frage stehende Produktion gefordert werden, schwanken zwischen 75000 und 150000 *M*; größere Forderungen, die wohl kaum berücksichtigt worden sind, können füglich außer acht gelassen werden. Die sich hiermit ergebende Verzinsungs- und Amortisationsrate beträgt auf 100 kg H_2SO_4 noch 10,4 bis 20,9 ₰. Als beste Ausbringungsziffer werden 97 bis 98 Proz. der aufgewandten schwefligen Säure bezeichnet. Läßt man diesen Wert auch als Mittelzahl gelten, und berücksichtigt noch den in den Abbränden verloren gegangenen Schwefel, so wird man, 100 kg 50proz. Pyrit zu 2 *M* nach Abzug des Preises der Abbrände gerechnet, für 100 kg Monohydrat zu demselben Kostenaufwand wie bei dem Kammerprozeß, also zu 1,28 *M* kommen.

Der Kohlenverbrauch des Kontaktprozesses wird durch den Kraftbedarf der Gasbewegung, der Säurezirkulation und den Wärmeverbrauch der Kontaktapparatur bedingt.

Die Rabesche Methode (vgl. 11. Kapitel) arbeitet zurzeit mit etwa 6 bis 7 Proz. Kohle auf 100 kg Monohydrat für Kraft; der Heizstoffverbrauch des

Kontaktofens betrug schon für Systeme von etwa 6500 kg Monohydrat Leistung ungefähr 8 Proz. und darunter, wird sich also für 20000 kg Produkt noch günstiger stellen. Es ergibt sich somit ein Gesamtkohlenverbrauch von 18,5 bis 22 Proz. pro 100 kg. Die günstigsten Zahlen, die von anderen Anhydridmethoden bekannt geworden sind, lauten auf 20 bis 25 Proz. Heizmaterialaufwand.

Man wird demnach zur Zeit mit einem mittleren Verbrauch von wohl nicht unter 22 Tln. Kohle bei einem Preise von 16 ℳ pro Tonne mit einem Betrage von etwa 35,2 ₰ pro 100 kg Monohydrat zu rechnen haben.

An Arbeitslöhnen ist für die Dampferzeugung, den Röstofenbetrieb, für Zufuhr des Pyrits und Abfuhr der Abbrände dasselbe wie beim Kammerbetriebe zu rechnen, d. h. es sind bei Anwendung mechanischer Röstöfen 9 Arbeiter, bei Handbetrieb der Öfen 13 Arbeiter erforderlich. Während aber für die Bewachung des Kammerbetriebes bei automatischer Säurehebung 2 Mann in 24 Stunden genügen, sind für Anhydridanlagen für die eigentliche Säureerzeugung 6 Mann, zum mindesten 4 Mann nötig. Somit wird je nach den Umständen bei 13 bis 17 Mann à 3 ℳ, die für 20000 kg Monohydrat erforderlich sind, die Lohnquote für 100 kg $19^1/_2$ bis $25^1/_2$ ₰ betragen.

Für die Reparaturkosten liegen beim Anhydridprozeß Erfahrungen langjähriger Arbeitsperioden kaum vor. Doch dürfte nicht darauf zu rechnen sein, daß sich dieselben billiger als beim Kammerbetriebe stellen werden.

Nach vorstehenden Ermittelungen ergeben sich für das Anhydridverfahren folgende Herstellungskosten für 100 kg als Monohydrat gerechnete Säure:

	Günstiger Wert für 100 kg ℳ	Weniger günstige Ziffer H_2SO_4 ℳ
Pyrit	1,28	1,28
Kohlenverbrauch	0,16	0,352
Arbeitslöhne	0,195	0,225
Reparaturen	0,12	0,14
Amortisation und Verzinsung:		
a) der Anlage und des Terrains	0,67	0,67
b) der Lizenz	0,104	0,209
100 kg H_2SO_4 kosten ohne Generalspesen	2,529	2,906

Zu erwähnen bleibt noch, daß der Kammerbetrieb weniger chemische Aufsicht erfordert, als beim Anhydridverfahren nötig ist, daß also für letzteren sich die Generalunkosten etwas höher stellen werden. Ebenso ist noch ein geringer Kostenbetrag für die Verdünnung des erhaltenen rauchenden Produkts auf solches von 50 bzw. 60° Bé zu berücksichtigen.

Die Vergleichung dieser Werte mit den für den Kammerprozeß für 100 kg H_2SO_4 berechneten 2,335 bis 2,745 ℳ zeigt, daß die neue Methode für nicht konzentrierte Säure zurzeit überhaupt nicht mit dem alten Verfahren in Konkurrenz treten kann.

Wir kommen nun zur Untersuchung der Verhältnisse, mit denen für konzentriertes Produkt zu rechnen ist.

Soll solches aus Anhydrid erzeugt werden, so werden die vorberechneten Kosten nur unwesentlich durch Einstellung der resultierenden rauchenden Säure auf den gewünschten Monohydratgehalt abgeändert und mag der geringfügige hierfür in Betracht zu ziehende Betrag außer acht gelassen werden.

Soll hingegen in den Kammern erzeugte Säure von 50 bis 60° Bé durch Eindampfung verstärkt werden, so wird ein weiterer Kapitalaufwand für die hierzu nötige Apparatur erforderlich.

Die Konzentration der Schwefelsäure wurde, abgesehen von den heute schon als vorhistorisch geltenden, früher benutzten Glasapparaten, durch lange Jahre hindurch in der Hauptsache in Platingefäßen ausgeführt. Je nach der Konstruktion derselben und der aufgewandten Blechdicke war ihr Platinbedarf ein sehr verschiedener und schwankt für 20000 kg als Monohydrat gerechneten Produktes für die Herstellung der gewöhnlichen 66gräd. Säure (mit 93 Proz. H_2SO_4) zwischen 60 bis 100 kg. Am meisten ist die Anwendung der Platingoldapparate zu empfehlen, da diese dem geringsten Verschleiß unterworfen sind.

Für die tägliche Herstellung von 20000 kg H_2SO_4, die als 93proz. Säure erhalten werden sollen, sind je nach dem Konzentrationssystem, das zur Anwendung kommt, bei heutigen Preisen für Gebäude, Platinapparate, Bleipfannen, Öfen und Zubehör 140000 bis 260000 ℳ Kapitalaufwand erforderlich.

Nimmt man für die Kammersäure entsprechend den vorher angestellten Berechnungen die billigeren Herstellungskosten, wie sie ein modernes System ergibt, an, so stellen sich die Ausgaben für die Umwandlung von 20000 kg (als H_2SO_4 gerechnet) in Produkt von 93 Proz. wie folgt:

	Maximal	Minimal
20000 kg Monohydrat zu 2,33 ℳ pro 100 kg	466,—	466,— ℳ
3600 kg Kohle, die Tonne zu 16 ℳ		57,60 „
4400 kg „	70,40	
4 Arbeiter à 3 ℳ	12,—	12,— „
Platinverlust (vergoldete Apparate vorausgesetzt) . . .	0,30	0,23 „
Reparaturen	10,—	7,50 „
5 Proz. Zinsen und, da Platinabnutzung besonders gerechnet, 3 Proz. Amortisation für die vom Betrieb stärker konsumierte Gesamteinrichtung bei 140000 ℳ nur 1½ Proz., für die weniger der Abnutzung ausgesetzte Apparatur bei 260000 ℳ Anlagekosten . .	47,—	29,20 „
21500 kg Säure von 93 Proz. Monohydrat kosten einschließlich Generalspesen	605,70	bis 572,53 ℳ
also 100 kg 2,66	bis 2,82 ℳ	

Hieraus erhellt, daß, wiewohl die mit größerem Platinaufwand hergestellten Apparate geringere Platinabnutzung und weniger Reparaturkosten verursachen, diese doch für die Totalkosten des Produktes ein wesentlich ungünstigeres Resultat zur Folge haben.

Die Herstellung von 93proz. Säure nur in Bleipfannen und gußeisernen Apparaten bedingt einen Mehraufwand an Heizmaterial von 40 bis 50 Proz. Da dann weiter eine Produktion wie die in Frage stehende eine viel größere Apparatur in Anspruch nimmt, so vermehren sich auch die Arbeitslöhne beträchtlich. Vor allem aber muß bei Gußeisenapparaten mit sehr hohen Reparaturkosten und einer Amortisationsquote von reichlich über 10 Proz.

gerechnet werden. Unter diesen Bedingungen kommt man bei dieser Konzentrationsweise zu Gestehungskosten des Produktes, die den für Platinapparate ermittelten nicht im entferntesten Konkurrenz halten können. Dagegen hat in den letzten Jahren das Keßlersche Konzentrationsverfahren (oben S. 1174 ff.) mit Recht mehr und mehr Eingang gefunden. Besonders hat die englische Industrie dessen hohen Wert schnell erkannt und ihm weiteste Verbreitung gegeben.

Die Arbeit mit dem Keßlerapparat stellt sich um so rentabler, wenn man die Vorkonzentration der Kammersäure auf 60° in Bleipfannen, die auf den Gaskanälen der Pyritbrenner ihre Aufstellung finden, bewirkt. Nach Niedenführ hat man (worüber sich auch Lunge in seinem Handbuch der Sodaindustrie in ähnlicher Weise äußert) diese Art der Vorkonzentration in Deutschland mit Unrecht und nur darum verlassen, weil hier der konstruktiven Behandlung bei der Aufstellung der Bleipfannen nicht die entsprechende Sorgfalt zu Teil geworden war, wodurch häufige Leckage derselben veranlaßt worden ist. Im Auslande, besonders wo mit teuerem Brennmaterial gerechnet werden muß, hat man es verstanden, die Bleipfannen auf den Kiesöfen in haltbarer rationeller Weise zu arrangieren.

Für die in Frage stehende Produktion wird sich die gesamte Konzentrationsanlage mit Keßlerapparat und Bleipfannen auf den Pyritbrennern einschließlich Gebäude auf 35 000 ℳ stellen. Die Konzentrationskosten berechnen sich pro Tag in folgender Weise:

20 000 kg als Monohydrat berechnete Kammersäure, 100 kg 2,33 ℳ	466,— ℳ
2000 kg Koks, 1 t 16 ℳ	32,— „
1200 „ Kohle, 1 t 16 „	19,20 „
4 Arbeiter à 3 ℳ	12,— „
Reparaturen (die am eigentlichen Keßlerapparat erforderlichen Reparaturkosten sind sehr niedrig; nach Angaben einer bekannten englischen Fabrik nur etwa 17 ₰ pro 1000 kg 93proz. Säure)	6,— „
15 Proz. Amortisation und Zinsen auf 35 000 ℳ Anlagekapital	14,60 „
21 500 kg 93proz. Säure kosten einschl. Generalunkosten	549,80 ℳ
100 kg 2,56 ℳ	

Handelt es sich um Säure von 94 bis 96 Proz. Monohydrat, so können für solche Keßlersche Apparate in ähnlich vorteilhafter Weise benutzt werden.

Für hochkonzentriertes Produkt von 97 bis 98 Proz. kommt man bei Anwendung vergoldeter Platinapparate zu folgenden Resultaten. Die gesamten Anlagekosten werden, wenn 20 000 kg als Monohydrat gerechnete Kammersäure auf 97 bis 98 Proz. gebracht werden sollen, etwa 380 000 ℳ betragen. Die täglichen Herstellungskosten für das Produkt sind die folgenden:

20 000 kg als Monohydrat gerechnete 50gräd. Säure, pro 100 kg 2,33 ℳ	466,— ℳ
5800 kg Kohle, pro Tonne 16 ℳ	92,80 „
6 Arbeiter à 3 ℳ	18,— „
Platinverlust	0,45 „
Reparaturen	20,— „
8 Proz. Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals	62,22 „
2050 kg Produkt von 97 bis 98 Proz. H_2SO_4 kosten ohne Generalunkosten	659,47 ℳ
oder 100 kg 3,22 ℳ	

Aus Anhydrid hergestellte Säure von 93 Proz. H_2SO_4-Gehalt würde sich bei Vernachlässigung der Ausgaben für die Verdünnung der rauchenden Säure laut den berechneten Minimal- und Maximalziffern auf 2,35 bis 2,79 ℳ, solche von 97 bis 98 Proz. Gehalt auf 2,47 bis 2,92 ℳ stellen.

Somit kommen wir zu folgenden vergleichenden Aufstellungen für 100 kg konzentrierter Säure.

a) mit 93 Proz. H_2SO_4-Gehalt hergestellt:

Im Platingoldapparat		Im Keßlerapparat	Nach Kontaktverfahren	
Minimal	Maximal	Im Mittel	Minimal	Maximal
2,66 ℳ	2,82 ℳ	2,56 ℳ	2,35 ℳ	2,70 ℳ

b) von 97 bis 98 Proz. H_2SO_4-Gehalt hergestellt:

Im Platingoldapparat	Nach dem Kontaktverfahren	
	Minimal	Maximal
3,22 ℳ	2,47 ℳ	2,83 ℳ

Diese Untersuchungen haben Lüty und Niedenführ zu folgenden Schlüssen geführt.

Für die Herstellung von Säuren von 50 bis 60° Bé ist ein nach heutigen Prinzipien konstruiertes System des älteren Prozesses entschieden als rentabler arbeitend anzusehen, als Anlagen nach dem Anhydridverfahren.

Für die Gewinnung von 93proz. Säure stellt sich das letztere günstiger, als die Konzentration von Kammersäure in Platinapparaten. Dagegen hält die im Keßlerapparat eingedampfte Säure in ihren Gestehungskosten der Anhydridsäure entschieden das Gleichgewicht, um so mehr, wenn man berücksichtigt, daß in die Mittelwerte der letzteren $\frac{2{,}35 + 2{,}70}{2} = 2{,}525$ ℳ die Kosten für die Verdünnung der rauchenden Säure auf 93 Proz. nicht eingesetzt sind. Auch steht es wohl heute noch in Frage, ob für den Anhydridprozeß nicht mit höheren Amortisationssätzen gerechnet werden muß, als in den vorliegenden Kalkulationen geschehen ist.

Soll hingegen 97 bis 98proz. Produkt gewonnen werden, so wird man für diesen Fall mit dem Anhydridverfahren zu viel billigeren Gestehungspreisen kommen, als wenn Kammersäure in Platinapparaten konzentriert wird. An dieser Tatsache wird auch dadurch nichts geändert, daß man etwa, wie es häufig geschieht, nur einen Platinkessel und auf diesen folgend einen oder mehrere gußeiserne Apparate anwendet.

Die vorstehenden Studien führen aber noch zu einer anderen Folgerung: Wenn nach denselben Kammersäure moderner Systeme sich viel billiger stellt, als aus Anhydrid gewonnene 50°-Säure, und die Vorteile der letzteren erst für konzentriertes Produkt in Erscheinung treten, so muß folgerichtig diejenige starke Schwefelsäure die billigste sein, die durch Auflösen von Anhydrid in Kammersäure, oder besser noch in mit auf den Pyritbrennern aufgestellte Bleipfannen auf 60° Bé verstärkter Kammersäure erhalten wird.

Folgende Berechnung diene hierfür als Beleg.

Für 100 kg 93proz. Säure sind erforderlich:

	Minimal	Maximal
33,6 kg SO_3 = 41 kg H_2SO_4, 100 kg zu 2,529 bzw. 2,906 ℳ .	1,037	1,191 ℳ
66,4 kg 60°-Säure nach dem Kammerverfahren hergestellt = 51,8 kg H_2SO_4, 100 kg = 2,33 ℳ	1,207	1,207 „
100 kg Säure von 93 Proz. H_2SO_4 kosten also	2,244	2,398 ℳ

Somit stellt sich nach Lüty und Niedenführ das durch Auflösen von Anhydrid in auf 60° Bé gebrachter Kammersäure erhaltene Produkt um einen recht wesentlichen Beitrag billiger, als das nur aus Anhydrid gewonnene. Dieselben Bedingungen gelten natürlich auch für 97 bis 98proz. bzw. 100proz. Säure.

Solange die Industrie der konzentrierten Schwefelsäure mit dieser Tatsache zu rechnen hat, wird der Fabrikant auch für die Gewinnung von starker Säure seine alten Bleikammern beibehalten und braucht nur so viel Anhydrid zu erzeugen, als ihm nötig ist, um das Kammerprodukt mittels desselben auf die erforderliche Grädigkeit zu bringen. Allerdings sollen auch die alten Kammeranlagen zu einer intensiveren Raumausnutzung durch die von der modernen Technik hierzu dargebotenen Mittel gebracht werden, damit durch Verminderung der Amortisationsquote, daneben auch der Arbeitslöhne, Reparaturkosten usw. ein niedrigerer Gestehungspreis der Kammersäure gesichert wird. In dieser Hinsicht bleibt allerdings gerade auch in Deutschland noch sehr viel zu tun übrig, da eine große Anzahl unserer Säureanlagen recht veraltet ist und schlecht ausgenutzt wird.

Wenn sich für kleinere Betriebe die Verbindung des Anhydridprozesses mit einer Kammeranlage nicht verlohnt, da ersterer bei zu geringer Produktion im Verhältnis zu hohe Anlagekosten erfordert, so können solche für Säuren bis etwa 95 Proz. Monohydrat sich ruhig der Keßlerkonzentration bedienen, die ihnen immer noch einen konkurrenzfähigen Einstandspreis der Ware geben wird. Auch wäre die genossenschaftliche Errichtung einer Anhydridfabrik durch mehrere Kammersäureproduzenten ein Modus, der letzteren eine gesicherte Position auf dem Markte schaffen würde.

Lüty und Niedenführ besprechen schließlich auch die Konzentrationskosten nach dem S. 1185 ff. beschriebenen System von Zanner, wo die Eindampfung im Gaskanale der Kiesöfen kostenlos geschieht.

Nimmt man für ein rationell durchgeführtes derartiges Konzentrationssystem mit etwa 5000 kg Tagesleistung den erforderlichen Kapitalaufwand von sogar 4000 ℳ an, so würden sich mit Benutzung des eingangs berechneten Wertes für Kammersäure die Kosten des konzentrierten Produktes maximal wie folgt stellen:

4650 kg als Monohydrat gerechnete Kammersäure, 100 kg = 2,33 ℳ .	108,34 ℳ
2 Arbeiter à 3 ℳ [1]	6,— „
Reparaturen [1]	6,— „
20 Proz. Amortisation und Verzinsung der Anlagekosten [1]	2,40 „
Somit kosten unter ungünstigsten Verhältnissen 5000 kg Säure von 93 Proz. H_2SO_4	122,74 ℳ
oder 100 kg = 2,45 ℳ	

[1]) Sehr reichlich gerechnet.

Ich habe die Arbeit von Lüty und Niedenführ großenteils ausführlich wiedergegeben, weil sie die einzige mir zugängliche Quelle aus neuer Zeit über die Kosten der Schwefelsäure ist, kann ihre Angaben aber natürlich nicht kontrollieren. Die früheren Angaben Lütys[1]) sind dadurch als überholt anzusehen.

Meine Bemühungen, authentische Angaben über die Gestehungskosten der Säure nach den neueren Kontaktverfahren für dieses Buch von den verschiedenen Interessenten selbst zu erhalten, sind vergeblich gewesen.

Hasenclever macht in Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1292 folgende Angaben über die Kosten von Bleikammeranlagen und Schwefelsäurefabrikation in den bestgeführten deutschen Fabriken zur jetzigen Zeit:

Anlagekosten für zwei Systeme von 5000 cbm Kammerraum, zur jährlichen Produktion von 20 000 t Schwefelsäure von 60° Bé, entsprechend $5^1/_2$ kg 60gräd. Säure pro Kubikmeter in 24 Stunden:

Gebäude und Anlage für Brechen, Transportieren, Rösten und Lagern des Kieses	344 000 ℳ
Gebäude, Bleikammern, Dampfkessel, Maschinen und Konzentrationseinrichtung (736 t Blei zu 300 ℳ pro Tonne)	624 000 „
Weitere Einrichtungen für Salpetersäure, Wasserzuführung, Schienengeleise, elektrisches Licht, Bade- und Speiseräume für die Arbeiter, Abzugskanäle usw.	89 000 „
Summa . .	1 057 000 ℳ

Abnutzung 8 Proz., rund 85 000 ℳ

Der Wert des Grund und Bodens ist nicht in Rechnung gezogen.

Fabrikationskosten für 100 kg Schwefelsäure von 60° Bé. Brennen des Schwefelkieses:

Nutzbarer Schwefel im Kiese	1,00 ℳ	
Brechen und Waschen	0,25 „	
Amortisation der Anlage	0,14 „	= 1,39 ℳ

Darstellung der Schwefelsäure:

Arbeit in den Kammern, einschließlich Reparaturen	0,46 ℳ		
Konzentration	0,15 „		
Amortisation der Kammern	0,25 ℳ		
„ „ Nebeneinrichtungen	0,05 „	= 0,30 ℳ	= 0,91 ℳ
			2,30 ℳ
Durchschnittliche Transportkosten im Rheinland			0,30 „
Kesselwagen			0,10 „
Kosten frei ab Abnehmers Fabrik			2,70 ℳ
4 Proz. Zinsen auf das investierte Kapital			0,20 „
			2,90 ℳ

Der Betrag der Kosten für den nutzbaren Schwefel im Schwefelkies wird sich vermutlich ändern, 1. wenn die Fabrik Kiese aus ihren eigenen Gruben brennt; 2. wenn man mit kupferhaltigen Kiesen arbeitet und das Ausbringen an Kupfer der Schwefelsäure gutschreibt; 3. wenn man gebrauchte Gasreinigungsmasse billig haben kann; 4. wenn man Röstgase aus Zinkhütten billig erwerben kann.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 489.

Nach Hasenclever ist es ein Irrtum, anzunehmen, daß es billiger sei, Schwefelsäure aus Zinkblende als aus Schwefelkies zu machen, daraufhin, daß man den Schwefel in der Blende nicht zu bezahlen brauche. Heutzutage belaufen sich die Kosten für Löhne und Brennstoff bei der Röstung von Blende mit Handarbeit auf mindestens 1,50 ℳ pro 100 kg Schwefelsäure 60° Bé; der Verlust an Zink und unvollkommene Röstung können diese Kosten noch erheblich vermehren. Die Angaben für Brechen, Rösten und Amortisation sind höher für Blende als für Pyrit.

Die Vergleichung der Kostenpreise für gewöhnlichen und Intensivbetrieb nach Nemes ist oben S. 682 ff. gegeben worden.

Angaben aus Frankreich. Nach Sorel stellten sich im November 1885 die Kosten der der Gesellschaft Saint-Gobain gehörigen Fabrik L'Oseraie wie folgt:

	Mengen		Preis	Betrag		Insgesamt	
	im ganzen kg	auf 100 kg Säure kg	Frcs.	im ganzen Frcs.	auf 100 kg Frcs.	im ganzen Frcs.	auf 100 kg Frcs.
Aufsicht	—	—	—	285,00	0,03	1 484,70	0,16
Arbeitslohn	—	—	—	1199,70	0,13		
Pyrit	374 550	42,00	26,00	9738,30	1,09	11 191,96	1,25
Salpetersäure 36° Bé	5 409	0,61	26,58	1455,66	0,16		
Kohlen	87 850	9,85	21,50	1888,75	0,22	1 188,75	0,22
Beleuchtung	—	—	—	302,20	0,04	770,70	0,09
Verschiedenes	—	—	—	30,00	—		
Arbeit fremder Maschinen	—	—	—	438,50	0,05		
Reparaturen	—	—	—	587,75	0,07	587,75	0,07
Generalkosten und Unvorhergesehenes	—	—	—	631,00	0,07	631,00	0,07
						16 554,86	1,86
Abzüglich Abbrände	258 500	28,98	3,00	775,50	0,09	775,50	0,09
Erzeugte Säure 50° Bé	891 821	—	—	—	—	15 779,36	1,77
Gleich wirkl. H_2SO_4	557 388	—	—	—	—	—	2,83

[Dieser Kostenpreis von 2,83 Frcs. für 100 kg H_2SO_4 = 2,29 ℳ kommt dem nach S. 1229 aus deutschen Fabriken für 1889 ermittelten sehr nahe, wenn man von letzteren die in obigem nicht berechnete Abschreibung abzieht; übrigens sind in der obigen Aufstellung, die ich nicht abändern wollte, einige kleine Rechenfehler, die den wirklichen Kostenpreis auf 2,81 Frcs. bringen.]

Auf 100 kg 50proz. Kies wurde erzeugt 148,81 H_2SO_4.

Chilisalpeter verbraucht auf 100 H_2SO_4: 0,74,
" " " 100 Pyrit : 1,1.

Zu den erwähnten Kosten muß man noch Abschreibung auf die unten angegebenen Anlagekosten hinzuziehen, nämlich $^1/_{20}$ des Kostenpreises jährlich auf Gebäude, $^1/_{10}$ auf Öfen, Kammern, Türme usw., $^1/_5$ auf Kessel und Maschinen, insgesamt 31 647 Frcs. oder 0,527 Frcs. auf 100 kg H_2SO_4 für die vier ersten Jahre. [Der vom fünften Jahre an gerechnete Betrag für

Amortisation scheint viel zu gering, da doch die Maschinen, Kessel, Kammern, Öfen usw. nach einiger Zeit einer Totalerneuerung bedürfen, deren Betrag in der Abschreibung mit enthalten sein muß.]

Die Kosten der Konzentration werden von Sorel wie folgt angegeben:

1390 kg Säure 53° Bé zu Frcs.	20,36 =	28,31 Frcs.
Schwefelsaures Ammoniak 10 kg zu Frcs. . . .	330,00 =	3,30 „
Kohle zum Feuern 150 kg „ „ . . .	22,00 =	3,30 „
„ für Kraft (Pumpen) „ „ . . .	30,00 =	0,66 „
Anteil an Maschinenarbeit	0,50	„
Arbeitslohn	1,60	„
Reparaturen	0,60	„
Amortisation der Platinkessel	3,00	„
Generalkosten	0,50	„
Kosten von 1000 kg Säure 93proz. H_2SO_4	41,77	Frcs.

Dies versteht sich für eine Produktion von 9 oder 10 t Säure pro Tag in zwei zusammen arbeitenden Platinapparaten. Für die Gebäude ist keine Amortisation gerechnet.

Mit diesem Apparate kann man jährlich 6000 t konzentrierte Säure bei „Intensivbetrieb“ machen, d. h. mit einem Kammerraume von nur 0,7 bis 0,75 cbm pro Kilogramm täglich beschickten Schwefel. Dies wird durch die ungewöhnliche Größe der (entsprechend teueren) Salpeter-Wiedergewinnungsapparate ermöglicht. Hätte man diese von der sonst üblichen Größe gemacht, so hätte man etwa 38000 Frcs. an Anlagekosten erspart, hätte aber dann bei dem gewöhnlichen Kammerraume von etwa 1,3 cbm nur 3600 t Säure im Jahre fabrizieren können.

Angaben aus England. Aus einer der allerersten englischen Fabriken habe ich folgenden unbedingt authentischen Auszug aus dem Fabrikationsbuche für das am 31. Dezember 1889 endigende Jahr erhalten:

Eine Tonne wirkliches Monohydrat (H_2SO_4) im Zustande von Säure von 1,74 Vol.-Gew. verbrauchte im Durchschnitt des ganzen Jahres:

14,12 Ztr. Pyrit zu 11,8 Sh. pro Tonne . . .	—	Pfdstrl.	8 Sh. 4,0 D.
27,06 Pfd. Chilisalpeter zu 9 Pfdstrl. 9 Sh. pro Tonne	—	„	2 „ 3,4 „
5,30 Ztr. Kohlen zu 5 Sh.	—	„	1 „ 3,9 „
Arbeitslohn für Fabrikation	—	„	3 „ 3,7 „
Lohn und Materialien für Reparaturen . . .	—	„	4 „ 4,1 „
Generalkosten und Verwaltung	—	„	2 „ 1,0 „
Verschiedenes	—	„	1 „ 4,4 „
		1 Pfdstrl.	3 Sh. 0,5 D.

oder etwa 24 ℳ.

Der Kies war spanischer mit 49,55 Proz. Schwefel im Durchschnitt. Das Ausbringen an H_2SO_4 war 286 Tle. auf 100 gekauften, oder genau 300 auf 100 wirklich verbrauchten Schwefel (nach Kolbs Tabelle). Der Kammerraum betrug ein wenig über 1 cbm pro Kilogramm Schwefel.

Guttmann[1]) macht folgende Angaben über die Kosten von 1 t H_2SO_4 in Form von Kammersäure in England bei Verwendung der Kammern von Th. Meyer (S. 659), von Zwischentürmen, Ventilatoren, Wasserstaub und anderen Verbesserungen, für eine Tagesproduktion von 20 t H_2SO_4, mit einer Ausbeute von 300 H_2SO_4 auf 100 wirklich verbrannten Schwefel oder

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 1334.

294 H_2SO_4 auf 100 Schwefel im Schwefelkies = 147 H_2SO_4 auf 100 eingetragenen 50proz. Pyrit:

13,605 t 50proz. Pyrit zu $4\frac{1}{2}$ pence pro unit	— Pfdstrl.	12 Sh.	9	D. pro Tonne H_2SO_4			
0,160 t Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,36 zu 10 Sh.	— „	1 „	$7\frac{1}{4}$	„ „	„	„	
2,800 t Kohle zu 7 Sh. pro Tonne	— „	0 „	$11\frac{3}{4}$	„ „	„	„	
Arbeitslohn	— „	2 „	10	„ „	„	„	
Reparaturen und Erneuerungen	— „	2 „	—	„ „	„	„	
Amortisation, 10 Proz. auf Fabrikanlagen, 5 Proz. auf Gebäude usw.	— „	3 „	$1\frac{3}{4}$	„ „	„	„	
Generalkosten, Steuern usw.	— „	2 „	$10\frac{1}{4}$	„ „	„	„	
	1 Pfdstrl.	6 Sh.	2	D. pro Tonne H_2SO_4			

Seine Berechnungen erstrecken sich ferner auf die Kosten der Produktion von:

Säure von $94\frac{1}{2}$ Proz., konzentriert im Keßler-Apparat	1 Pfdstrl.	9 Sh.	7 D.	
„ „ 98 „ „ durch eine Kombination von Keßlers mit einem Eisenapparat	1 „	13 „	1 „	
„ „ 98 „ konzentriert durch einen vergoldeten Platinapparat	1 „	13 „	3 „	
„ „ 98 „ produziert durch das Kontaktverfahren bei 90 Proz. Ausbeute	1 „	19 „	7 „	
oder einschließlich Lizenzgebühr	2 „	1 „	5 „	
„ „ 98 „ dgl. bei 98 Proz. Ausbeute	1 „	18 „	6 „	
oder einschließlich Lizenzgebühr	2 „	0 „	4 „	

Angaben aus Amerika. Für Amerika stellten sich nach der United States Mineral Resources für 1886, S. 671, die Kosten von Pyritsäure damals wie folgt:

$2\frac{1}{2}$ kleine Tonnen (zu 2000 Pfd.) 46proz. Pyrit	11,50 Doll.
60 Pfd. Chilisalpeter	1,50 „
5 Ztr. Kohlen	1,00 „
Arbeitslohn	3,00 „
Aufsicht und Verwaltung	2,00 „
Reparaturen	0,50 „
Kapitalzinsen auf 100 000 Doll. zu 10 Proz.	6,15 „
Ausbringen $4\frac{1}{2}$ Tonnen Säure von 60° Bé	25,75 Doll.
Kosten pro 2000 Pfd. „ „ 60° Bé	5,50 „

Stahl [1]) macht folgende Angaben über die Kosten von 50gräd. Kammersäure aus Pyrit im Osten der Vereinigten Staaten:

5,5 Tonnen Kies mit 37 Proz. nutzbarem Schwefel zu 6 Doll.	33,00 Doll.
180 Pfd. Salpeter	3,60 „
250 „ Schwefelsäure 60° Bé	1,00 „
Brechen des Kieses und Fortschaffen der Rückstände	1,40 „
6 Arbeiter, einschließlich Feuermann	9,00 „
Abnutzung der Öfen, Gebäude und Kammern usw.	5,50 „
Reparaturen	2,75 „
Kohlen, Beleuchtung usw.	2,00 „
Verwaltungskosten	5,00 „
Verzinsung	5,50 „
11 Tonnen Kammersäure kosten	68,75 Doll.
1 Tonne „ kostet	6,25 „

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

Das Reinigen der Schwefelsäure von Arsen kostet bei geringem Arsengehalt 10 Cents die Tonne, bei großem aber viel mehr. Mithin kommen die Kosten gleich hoch, wenn die Tonne Kies mit 37 Proz. nutzbarem Schwefel 6 Doll., d h. der Schwefel darin 16,20 Doll. kostet, gegenüber 21 Doll. in sizilianischem Schwefel. Der Unterschied von 4,80 Doll. stellt die Minderwertigkeit einer Tonne nutzbaren Kiesschwefels gegenüber einer Tonne sizilianischen Schwefels dar. Bei arsenreichen (spanischen und anderen) Kiesen muß man die Minderwertigkeit auf 6,30 Doll. erhöhen. Kostet also z. B. solcher Kies mit 47 Proz. Schwefel 8 Doll., so kostet der Schwefel darin 17 Doll., und dies ist das Äquivalent eines Preises von 23,30 Doll. für sizilianischen Schwefel.

Folgende vergleichende Tabelle über die Kosten der Fabrikation von Schwefelsäure aus Schwefel und aus Schwefelkies in den Vereinigten Staaten, die die Herren William Wilke und Dr. H. P. Weidig aus New York für mich angefertigt haben, gebe ich mit deren Erlaubnis im folgenden wieder. Sie beziehen sich auf eine Anlage mittlerer Größe, für die Erzeugung von 10 000 t Kammersäure von 50° Bé.

	Schwefelkies	Schwefel
Gloverturm	12 × 12 × 25 Fuß	12 × 12 × 25 Fuß
Gay-Lussactürme	6 × 6 × 35 „	6 × 6 × 35 „
Öfen	32 5-Fußöfen	1 16 × 20-Ofen
Kosten der ganzen Anlage (Holzgebäude)	28 000 Doll.	50 000 Doll.
Schwefelkies, 49 Proz. Schwefelgehalt zu 7 Doll. pro long ton	3777,68 t = 26 486 Doll.	—
Schwefel zu 17 Doll. pro Tonne von 2000 Pfd.	—	2075 t = 35 275 Doll.
Salpeter zu 2 Cent das Pfund	1 660 „	1 660 „
Kohlen für Druckluft und Dampf	2 400 „	1 800 „
Gesamtkosten für Materialien	30 496 „	38 735 „
Arbeitslohn: 1 Betriebsführer	1 500 „	1 500 „
„ Bleikammerarbeiter	(2) 1 400 „	(2) 1 400 „
„ Ofenarbeiter	(4) 2 200 „	(2) 1 100 „
„ Hilfsarbeiter	(4) 1 600 „	(1) 400 „
Gesamtkosten für Arbeitslöhne	6 700 „	4 400 „
Reparaturen	1 000 „	700 „
6 Proz. Zinsen auf Anlage- und Betriebskosten	6 180 „	6 000 „
Versicherung, Steuern, Wasser, Bureaukosten	6 342 „	6 200 „
Amortisation der Anlage	(2%) 1 300 „	(1½%) 1 120 „
Gesamtkosten der Jahresproduktion	50 718 „	56 035 „
„ pro Tonne Säure	5,07 „	5,60 „

Elftes Kapitel.

Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids.

Schon im 3. Kapitel dieses Werkes S. 313 ff.) ist eine Beschreibung der rauchenden Schwefelsäure gegeben, die im Handel auch als „sächsisches“ oder „Nordhäuser Vitriolöl“ oder „Oleum“ geht, und diese als eine Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Pyroschwefelsäure, $\begin{matrix} SO_2—OH \\ >O \\ SO_2—OH \end{matrix}$ charakterisiert worden, welche Verbindung neuerdings fast ganz rein, als sogenanntes „festes Vitriolöl“ in den Handel kommt, während das gewöhnliche, flüssige Oleum eine Auflösung davon in Schwefelsäuremonohydrat ist.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das rauchende Vitriolöl diejenige Form, in der die Schwefelsäure zuerst schon im alchemistischen Zeitalter hergestellt worden ist. Es ist jetzt nicht mehr nachzuweisen, wie und wo sich dieser Zweig der chemischen Technik allmählich zu einer Art von Großindustrie, natürlich nach damaligem Maßstabe, entwickelt hat. Nur so viel ist sicher, daß diese Industrie sich im 18. Jahrhundert im Harz, zu Braunlage und Goslar, konzentriert und definitiv zu dem gestaltet hat, was wir dann später in größerem Maßstabe in Böhmen wiederfinden. Diese Fabriken im Harz haben bis 1858 bestanden und sind erst dann als unrentabel eingegangen. Die Oleumfabrikanten hatten ein Verkaufslager zu Nordhausen in Preußisch-Sachsen, wo zwar nie eine Fabrik ähnlicher Art bestand, was aber doch zu dem früher allgemein verbreiteten Namen: „Nordhäuser Vitriolöl“ Veranlassung gegeben hat [1]). Die erste veröffentlichte Beschreibung der Oleumfabrikation scheint diejenige von J. C. Bernhardt [2]) gewesen zu sein. Von dort kam sie im Jahre 1778 nach Lukavic in Böhmen, wo aber zuerst nur Vitriolstein gemacht wurde, den man dann nach dem Harz zur Destillation schickte. (In Lukavic wurde dann im Jahre 1807 auch das erste Bleikammersystem in Böhmen durch Leopold Schrattenbach erbaut, dem dann Ignaz Brem, vgl. S. 7, erst nachfolgte. In Österreich war übrigens schon 1804 in Nußdorf eine Bleikammer erbaut worden.) Die Begründung der Oleumfabrikation in voller Durchführung in Böhmen geschah erst 1792 zu Silberbach bei Graslitz durch Joh. David Starck (geb. 1770). Bei dessen Tode im Jahre 1841 fabrizierten seine verschiedenen Werke in Böhmen

[1]) Vgl. Kerl-Stohmanns Chemie, 4. Aufl. 7, 1143. — [2]) Chemische Versuche und Erfahrungen, Leipzig 1755.

jährlich schon 23 000 Ztr. Oleum und 8000 Ztr. Caput mortuum, neben vielen anderen Produkten, und hatten sie schon die Oleumfabrikation beinahe monopolisiert[1]).

Lange Zeit vermochten die Starckschen Fabriken den damals verhältnismäßig geringen Bedarf der Industrie an rauchendem Vitriolöl mit Leichtigkeit zu decken. Warum und wie darin dann eine gründliche Änderung eintrat, wird später dargelegt werden. Zunächst aber geben wir eine Beschreibung der Harzer, dann der in Böhmen üblichen Methode der Darstellung von Oleum aus Vitriolstein, welche bis zum letzten Viertel des 19. Jahrhunderts alle rauchende Schwefelsäure des Handels lieferte.

Die Fabrikation des rauchenden Vitriolöls aus Vitriolstein.

Obwohl aller Wahrscheinlichkeit nach das rauchende Vitriolöl gerade die Form ist, in der die Schwefelsäure zuerst dargestellt worden ist, und obwohl es noch bis um 1850 an verschiedenen Orten im Harz fabriziert wurde, so hatte sich doch später die Fabrikation desselben nach der früher allein gebräuchlichen Methode ganz und gar auf Böhmen konzentriert, und war so gut wie ganz in die Hände einer einzigen Firma, Johann David Starck, übergegangen. Der Grund davon lag darin, daß bei dieser Fabrikation der Arbeitslohn einen verhältnismäßig sehr großen Teil der Kosten ausmacht, und daß sie einen unverhältnismäßig großen Raum und eine Unmenge von kleinen Apparaten beansprucht, so daß sie nur unter ganz bestimmten Umständen rentabel sein kann. Es waren daher alle anderen, und auch die Fabriken am Harz, eingegangen.

Obwohl heutzutage das rauchende Vitriolöl in ganz anderer Weise hergestellt wird, so müssen wir doch dies Fabrikationsverfahren in Böhmen aus historischem und allgemein technischem Interesse wenigstens in Kürze beschreiben.

Über die böhmische Fabrikation sind wir genau unterrichtet durch eine Schilderung von Egid V. Jahn[2]), die wir zunächst auszüglich wiedergeben, und zu der nur einzelne Nachträge gemacht werden sollen[3]).

Die Basis dieses eigentümlichen Industriezweiges bilden die Przibramer Schiefer, von denen die für die Oleumfabrikation geeigneten durch einen mehr oder minder reichen Gehalt an Pyrit (1 bis 31 Proz.) und Kohle ausgezeichnet sind. Man nennt sie Alaun- oder richtiger Vitriolschiefer. Sie treten an den Begrenzungen der Pilsener Kohlenmulde in Lagern von meist bedeutender Mächtigkeit und bedeutender Erstreckung auf und machten sich durch ihre besondere Oxydierbarkeit und die häufigen Auswitterungen von Eisenvitriol schon frühzeitig bemerklich. Bei starkem Tonerdegehalt diente der Vitriolschiefer zur Alaundarstellung, bei geringerem Tonerde- und bedeutenderem Pyritgehalt zur Darstellung von Eisenvitriol und Vitriolstein (Ferrisulfat), woraus sich die Darstellung des Vitriolöles naturgemäß entwickelte.

---

[1]) Obige historische Notizen entnehme ich aus Wrany, Geschichte der Chemie in Böhmen. Prag 1902. Sie sind aus den gleich folgenden Mitteilungen von Jahn zu ergänzen. — [2]) Wagners Jahresber. f. 1873, S. 220. — [3]) Dieser Auszug ist erheblich kürzer als der in der 2. Aufl., S. 766ff. gegebene, da diese Industrie jetzt ganz aufgehört hat; aber sie gewährt doch noch genügendes Interesse, um hier in abgekürzter Form beschrieben zu werden.

Die Pilsener Schwefelsäurewerke werden schon im Jahre 1526 erwähnt. Das rauchende Vitriolöl, Oleum, auch Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure genannt, ist notorisch die älteste bekannte Schwefelsäure und wurde zuerst in Böhmen dargestellt, von wo sich die Fabrikation nach Sachsen und dem Harze verbreitete. Sie hat aber dort schon lange aufgehört und sich nach ihrer Heimat zurückgezogen. Der dreißigjährige Krieg mit seinen Folgen vernichtete die metallurgische und chemische Industrie Böhmens fast vollständig, und erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts begann diese wieder aufzuleben, namentlich um Pilsen und Elbogen herum, wo das reiche Vorkommen fossiler Brennstoffe in unmittelbarer Nähe von Vitriolschiefer die billigste Erzeugung des Rohstoffes und Schutz vor der übermächtigen Konkurrenz der englischen Schwefelsäure boten. In Groß-Lukavic wurde schon seit 1778 aus Eisenvitriol Oleum gebrannt, aber nur in geringen Quantitäten (der Zentner kostete 50 Gulden). Erst im Jahre 1792 wurde diese Fabrikation durch Johann David Starck mit Erfolg aufgenommen. Er verschrieb die ersten Arbeiter aus Sachsen und benutzte als Rohmaterial zuerst kalzinierten Eisenvitriol, sodann Vitriolstein, welche aus Altsattel angekauft wurden. Der Mangel an Brennstoff führte zur Anlegung von Werken in Egertal und im Pilsener Kreise. 1873 wurden auf den 12 Starckschen Werken Produkte im Werte von $4^1/_2$ Mill. Gulden erzeugt, davon 60000 Wiener Zentner Oleum und 20000 Ztr. Caput mortuum. Die gewaltige Starcksche Konkurrenz und das daraus resultierende Sinken der Preise machte allen schwächeren Unternehmern die Arbeit unmöglich, und dieser Industriezweig wurde tatsächlich in jener Hand monopolisiert.

Die Oleumindustrie zerfällt in: 1. Darstellung des Vitriolsteines, 2. die Oleumbrennerei, 3. die Caput mortuum-Verarbeitung.

Die Erzeugung des Vitriolsteines geschah früher aus Eisenvitriol- und Alaunmutterlaugen, die vorwiegend Ferrisulfat enthalten, dann aber hauptsächlich aus Vitriolschiefer, der besonders bei Hromic, Littau und Weißgrün bergmännisch gewonnen wird.

Beim Liegen an der feuchten Luft verwittern die Erze und erhitzen sich; der Pyrit oxydiert sich zu Ferrosulfat und endlich zu Ferrisulfat, neben dem sich auch etwas Aluminiumsulfat bildet. Diese Salze sowie die anderen löslichen Bestandteile werden durch Wasser ausgelaugt. Die braune Lauge, welche durchschnittlich 18° Bé, mitunter bis 23° Bé zeigt, verweilt einige Zeit in dem Laugenbottich, wo sie durch den Luftzutritt etwas abdunstet und sich höher oxydiert. Sie wird nun in den Sudhütten in gedeckten, gemauerten Pfannen mit Oberfeuer auf 40° Bé konzentriert; die Aschen- und Rußteilchen lagern sich in Absatzgefäßen ab und die klare Lauge wird weiter in Eisenkesseln bis zur Sirupsdicke eingedampft. Man läßt sie dann auf den Boden der Sudhütte fließen, wo sie zu rohem Vitriolstein oder Rohstein erstarrt. Dieser ist eine harte, blaßgrüne oder gelbgrüne Substanz, welche noch viel Ferrosulfat und Kristallwasser enthält. Der Rohstein wird in Flammenöfen noch weiter erhitzt, um ihn zu entwässern und möglichst in Ferrisulfat überzuführen, was freilich im Großbetriebe nie vollständig zu erreichen ist. Der kalzinierte Vitriolstein ist somit wesentlich wasserfreies Ferrisulfat. Er ist von gelblich weißer Farbe, löst sich in Wasser fast ohne Rückstand mit rotgelber Farbe und reagiert stark sauer. Er enthält immer noch ein wenig Ferrosulfat und in wechselnden Mengen die Sulfate

von Aluminium, Magnesium und Calcium. Der kalzinierte Vitriolstein kommt in die Oleumhütten; er liefert verschiedene Mengen von Vitriolöl, nämlich früher nur 33 Proz., später 40 bis 50 Proz.

Die Oleumbrennerei wurde in Galeerenöfen betrieben. Die Firma J. D. Starck besaß zu Bŕas, Kasnau, Bykov und Davidstal 12 Oleumhütten mit zusammen 120 Öfen. Der kalzinierte Vitriolstein wird in Quetschwerken zerkleinert und in die aus feuerfestem Ton angefertigten Oleumkolben eingetragen, von denen jeder Ofen 272 kleine und 34 große Kolben erhitzt.

Die Beschickung der Kolben beträgt durchschnittlich $1^1/_2$ Pfund und wird mit einer löffelartigen Blechschaufel ausgeführt. Jährlich wurden in den letzten Jahren des Betriebes 724000 Stück Kolben und 40000 Stück Vorlagen verbraucht; früher das Doppelte. Sie kamen in den eigenen Töpfereien der Hütten auf drei bis fünf Kreuzer zu stehen.

Das wasserfreie Ferrisulfat zerfällt bei der Destillation bekanntlich in Eisenoxyd und flüchtiges Schwefelsäureanhydrid. Beim Beginne der Destillation wird die Temperatur langsam gesteigert, so daß erst nach etwa vier Stunden die unterste Kolbenreihe auf Rotglut gelangt. In dieser Periode sind die Kolben noch offen und wird fast alles Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt. Bei gesteigerter Hitze erscheinen sodann in der Mündung der Kolben Wasserdämpfe und schweflige Säure, herrührend von Aluminiumsulfat und noch übrigem Ferrosulfat. Hierauf kommen dicke weiße Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche den richtigen Zeitpunkt zum Anlegen der Vorlagen bezeichnen. Da der Vitriolstein möglichst vollständig entwässert wird, so muß die erforderliche Menge Wasser in den Vorlagen vorgeschlagen werden, um das Schwefelsäureanhydrid zu absorbieren und in Oleum zu verwandeln. Es kann dies entweder durch Anwendung von Regenwasser oder von englischer Schwefelsäure geschehen. Im ersteren Falle gibt man in die Vorlage 15 Lot Wasser, und es ist ein vier- bis fünfmaliger Brand mit ebenso oft erneuter Kolbenfüllung erforderlich, um die gewöhnliche Konzentration des Oleums von 79° Bé zu erreichen. Füllt man die Vorlagen mit englischer Schwefelsäure von 66° Bé, so ist nur ein drei- bis viermaliger Brand nötig, um Oleum von bis 80° Bé zu erzeugen.

Wenn das Oleum die nötige Konzentration erlangt hat, so füllt man es in tönerne Flaschen über und überläßt es durch acht Tage der Rnhe, wobei sich die mechanisch mit fortgerissenen Verunreinigungen als Bodensatz abscheiden, von dem die klare Säure abgezogen wird.

Der Rückstand, der sich nach vollendeter Destillation in den Kolben vorfindet, geht als Caput mortuum, Kolkothar, Engel- oder Englischrot, Polierrot in den Handel.

Das Caput mortuum zeigt verschiedene Farbennuancen, je nach der Hitze, der er ausgesetzt war. In der unteren Kolbenreihe ist es dunkler, in den oberen heller gefärbt. Die Verarbeitung des Caput mortuum zur Handelsware geschah in der Fabrik zu Bŕas in der Weise, daß man es in einer Feinmühle mit französischen Steinen zerkleinert und nochmals, mit Kochsalzzusatz, bei sorgfältig geregelter Temperatur ausglüht. Hierbei erfährt das Produkt eine verschiedene Behandlung je nach der erwünschten Farbennuance. Die gelbe Nuance erhält man bei 2 Proz. Salzzusatz nach einstündigem Glühen und allmählichem Auskühlen in verschlossenem Raume; die braune bei 4 Proz.

Salzzusatz; die violette bei 6 Proz. Salzzusatz nach sechsstündigem, allmählich verstärktem Glühen und rascher Abkühlung.

Das Ausglühen geschieht in langen Tonröhren, ähnlich den Oleumkolben, die in Galeerenöfen in fünf Reihen übereinander angeordnet sind, so daß jeder Ofen mit 60 Stück Röhren beschickt wird. Die Operation ist insofern nicht ohne Schwierigkeit, als das Caput mortuum leicht verbrennt, d. h. dunkelbraun wird, wo es dann als Farbe geringen Wert besitzt. Die Regulierung der Temperatur in den Öfen ist daher von besonderer Wichtigkeit und erfordert viel Umsicht und Übung des Werkmeisters und der Arbeiter. Das beste Caput mortuum (*F*) ist in den zwei obersten Reihenröhren enthalten. Nach der Abkühlung wird es gesiebt und auf Schlämmherden geschlämmt. Sodann werden durch Mengung der obengenannten Hauptnuancen und des Rohproduktes miteinander in verschiedenen Mengenverhältnissen die verschiedenen, zwischen Gelb, Purpurrot und Dunkelviolett gelegenen Nuancen des Handels erzeugt, auf Trockenherden getrocknet und verpackt.

Die Kleinheit der zur Zersetzung des Vitriolsteines gebräuchlichen Kolben und die damit zusammenhängende Vervielfältigung desselben erklären sich daraus, daß bei größerem Durchmesser der Apparate die Hitze zu ungleichmäßig durchdringen, und großen Verlust durch Überhitzung des einen, und unvollständige Erhitzung eines anderen Teiles der Beschickung hervorrufen würde.

Aus besonderer Quelle kann ich hinzufügen, daß unter den günstigsten Bedingungen das Ausbringen aus 100 Tln. Vitriolstein, mit 52 bis 54 Tln. SO_3, kaum 36 Tle. Schwefelsäureanhydrid von 95 bis 96 Proz. betrug, selbstverständlich aufgelöst in der in den Vorlagen enthaltenen Säure.

Im Jahre 1793 kostete 1 Ztr. rauchendes Vitriolöl in Böhmen 50 Gulden, 1873 10 Gulden; die Erzeugung betrug 1832 etwa 1000 t, 1846: 3000 t, 1873: 3360 t, 1884: 4350 t. Im Jahre 1894 wurde der letzte Galeerenofen in Brüx aufgelassen, und 1900 wurde die Fabrikation von Oleum aus Vitriolstein in Böhmen endgültig eingestellt.

Die Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und rauchendem Vitriolöl aus Sulfaten.

Man kann behufs Erzeugung von Schwefeltrioxyd aus Sulfaten zwei Wege einschlagen, nämlich entweder solche Sulfate verwenden, welche bei hinreichend niedriger Temperatur Schwefeltrioxyd abspalten, oder aber zu denjenigen Verbindungen greifen, welche zwischen Schwefeltrioxyd und den Sulfaten in der Mitte stehen, nämlich den Pyrosulfaten vom Typus:

$$RO—SO_2—O—SO_2—OR.$$

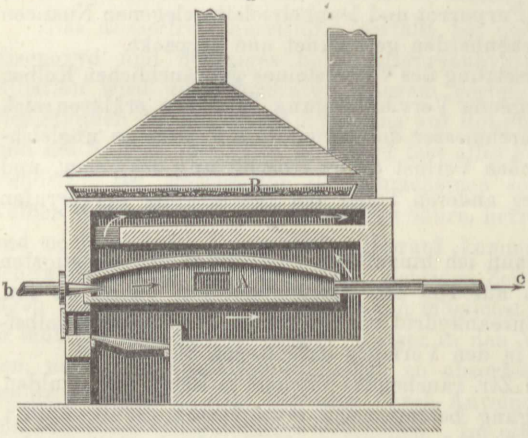
Der einzige Vertreter der ersten Klasse ist das normale Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$. Allerdings werden auch viele andere Sulfate, wie das von Aluminium, Zink, Kupfer usw. durch Hitze zersetzt; aber in allen Fällen, mit Ausnahme des Eisens, findet die Zersetzung erst bei einer Temperatur statt, bei der das SO_3 selbst sich schon ganz oder doch größtenteils in SO_2 und O spaltet. Dagegen wird Ferrisulfat schon bei dunkler Rotglut zersetzt, so daß das abgegebene SO_3 noch nicht zerfällt, nach der Reaktion:

$$Fe_2(SO_4) = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Freilich kann man diese Reaktion nie ganz vollständig durchführen, da es unmöglich ist, den ganzen Inhalt des Zersetzungsapparates genau auf die gerade eben erforderliche Temperatur zu bringen; ein erheblicher Teil der Masse wird zu hoch erhitzt und überdies wird viel von dem ursprünglich frei gewordenen Schwefeltrioxyd in Berührung mit den heißeren Teilen der Mischung oder den Wänden des Apparates überhitzt, so daß ein Teil der SO_3 sich stets in SO_2 und O spaltet und so verloren geht (wenn man nicht die Wiedervereinigung dieser beiden Gase auf anderem Wege hervorruft, vgl. unten).

Diese beiden Umstände, weniger als die Schwierigkeit, Ferrisulfat billig genug darzustellen, haben gegen die anscheinend so leichte Nachahmung des böhmischen Verfahrens gewirkt, welche darin besteht, daß man Eisenoxyd mit gewöhnlicher starker Schwefelsäure behandelt, die Mischung erhitzt, bis alles Wasser verjagt ist und trockenes Ferrisulfat entstanden ist, und die Erhitzung bei höherer Temperatur fortsetzt, wobei das sich dann entwickelnde Schwefelsäureanhydrid kondensiert wird, während der Rückstand von Eisenoxyd immer wieder von neuem benutzt wird. Besondere Vorteile sollte das von Schuberth im Jahre 1889 patentierte Verfahren (D. R.-P. Nr. 52000) bieten, das in der 3. Aufl. dieses Werkes, I, S. 876 f. beschrieben ist. Wir verweisen hierauf, da dieses Verfahren gar nicht in die Praxis übergegangen ist.

Fig. 513.



Farup (Norw. Pat. 22895, 1912) mahlt Ilmenit (titanhaltiges Eisenoxyderz) fein und vermischt ihn mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure. Das Gemisch quillt unter Erwärmung auf und erstarrt zu einer festen porösen Masse, die man auf 700 bis 900° erhitzt, um die Schwefelsäure abzurauchen.

Ragosine und Dworkowitsch (D. R.-P. Nr. 43453) verwenden zu diesem Verfahren die teerige Abfallsäure (Säureteer), die bei der Reinigung von rohem Petroleum in sehr großen Mengen entsteht, und die bis zu 90 Proz. freie Säure enthält. Sie mischen diese mit Eisenoxyd, wobei eine starke Reaktion eintritt, ein Teil des Wassers entweicht und sogar eine Abkühlung zuweilen notwendig wird, da die Zersetzung des Sulfats schon bei 150° beginnt. Die entstehende feste Masse wird gemahlen, getrocknet und auf 300 bis 500° erhitzt. Fig. 513 zeigt den dafür angewendeten Ofen. In die sehr niedrige Muffel *A* wird durch die Düse *b* trockene Luft eingepreßt und die schweren Anhydriddämpfe werden durch *c* abgezogen. Die abziehenden Feuergase dienen zur Trocknung der Masse in der Pfanne *B*.

Einige haben vorgeschlagen, Eisenvitriol anzuwenden, der bei der Röstung basisches Ferrisulfat, $Fe_2O(SO_4)_2$, gibt; aber dies verspricht von vornherein

noch weniger Erfolg, als wenn man mit Fe_2O_3 und H_2SO_4 anfängt, und die von Schemfil gemachten Berechnungen (Franz. Pat. vom 2. Dezember 1869; Monit. Scient. 1870, S. 492) sind ganz wertlos.

Nach dem Franz. Pat. 420675 von Anzies mischt man wasserfreies Calciumsulfat mit Eisenoxyd und erhitzt auf 800 bis 1300°. Das entweichende Gemisch von $SO_2 + O$ läßt man über die Oxyde von Mangan, Wolfram oder Titan bei 200° streichen, wodurch SO_2 und O sich zu SO_3 verbinden.

Natho (D. R.-P. Nr. 265835) erhitzt ein mit wenig Wasser versetztes Gemisch von äquivalenten Mengen eines Sulfates und Kieselsäure im Autoklaven. Dabei soll die Umsetzung bei 600 bis 800° vollständig sein, so daß das aus Gips freigemachte SO_3 nicht zersetzt wird.

Magnesiumsulfat in Form von Kieserit oder kalziniertem Bittersalz wurde für diesen Zweck von Sonstadt vorgeschlagen (Engl. Pat. vom 3. März 1875). Man sollte damit genau wie bei Ferrisulfat verfahren. Dies geht aber nicht an, da Magnesiumsulfat beim Glühen meist SO_2 und O, und nur sehr wenig SO_3 gibt[1]).

Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, ist verhältnismäßig leicht herzustellen, indem man das leicht darstellbare Bisulfat, $NaHSO_4$, so lange erhitzt, bis das chemisch gebundene Wasser ausgetrieben ist: $2\,NaHSO_4 = H_2O + Na_2S_2O_7$. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das Pyrosulfat und gibt Schwefelsäureanhydrid ab:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3,$$

während normales Natriumsulfat zurückbleibt und immer wieder von neuem verwendet werden kann. Hierauf sind verschiedene Vorschläge gegründet worden.

Prelier hat vorgeschlagen (Engl. Pat. vom 29. Juni 1847; Knapp, Chem. Techn. **1**, **2**, 367), rauchende Schwefelsäure auf folgende Weise zu bereiten, welche in Frankreich im großen befolgt worden sein soll [kaum nachhaltig!]. 100 Tle. Natriumsulfat (kalziniertes Glaubersalz) werden mit 2 Tln. Kaliumsulfat und 2 Tln. Gips in Retorten aus Sandstein (?) gebracht und mit der erforderlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure übergossen, um Bisulfate zu bilden, die dann später in Pyrosulfate, $Na_2S_2O_7$ und $K_2S_2O_7$, übergehen. Dann heizt man an, worauf anfangs säuerliches Wasser, dann Schwefelsäure von 40°, von 50°, von 66° und endlich rauchende Schwefelsäure kommt. Das letztere erkennt man daraus, daß die in Wasser fallenden Tropfen des Destillates ein zischendes Geräusch verursachen; man legt alsdann eine mit englischer Schwefelsäure beschickte Vorlage vor. Diese Säure kann Natriumsulfat enthalten. Der Retortenrückstand wird natürlich immer wieder zu gleichem Zwecke benutzt.

Wallace erhielt ein englisches Patent (Nr. 2285, 1876) auf das Erhitzen von Natriumbisulfat in tönernen Retorten; das entstehende Anhydrid (bzw. rauchende Vitriolöl) wird in Krügen aus gleichem Materiale aufgefangen, deren zur Aufnahme des Leitungsrohres durchbohrter Deckel durch eine einfache Platte ersetzt werden kann; man kann auf diese Weise die Säure im Auffangegefäße selbst transportieren und vermeidet die Verbreitung der Säuredämpfe beim Umgießen. Die zuerst übergehenden Dämpfe, aus wässeriger

[1]) Wagners Jahresber. 1876, S. 327.

Schwefelsäure bestehend, fängt man besonders auf. Das Natriumsulfat bleibt in der Retorte und wird durch Eintragen von Schwefelsäure immer wieder in Bisulfat verwandelt, so daß man kontinuierlich arbeiten kann.

Wie mir Dr. Adolf Clemm mitgeteilt hat, hatte er in der Fabrik G. C. Zimmer in Mannheim die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure nach dem Bisulfatverfahren im Jahre 1877 im großen Maßstabe begonnen und schon am 20. Mai 1877 80 Krüge Oleum von 40 Proz. SO_3 an eine Alizarinfabrik geliefert. Diese Fabrikation war damals sehr rentabel und wurde fortgesetzt, bis die Aufnahme des Kontaktverfahrens von seiten der Badischen Anilin- und Sodafabrik und anderen die Konkurrenz des Bisulfatverfahrens unmöglich machte.

Der Vorschlag, rauchende Schwefelsäure durch Austreiben aus Natriumsulfat mit Borsäure zu erhalten[1]), scheint nie ausgeführt worden zu sein.

Leichter als aus Natriumpyrosulfat soll man rauchende Schwefelsäure aus Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat zusammen erhalten, nach Wolters (D. R.-P. Nr. 3110, 1878). $MgSO_4$ wirkt auf $Na_2S_2O_7$ noch erheblich unter Rotglut, wobei sich ein Doppelsalz, $MgSO_4 + Na_2SO_4$, bildet und SO_3 frei wird. Statt des Na kann K, statt des Mg können andere Metalle, welche Vitriole mit 7 Äqu. bilden, eintreten. Man stellt das Pyrosulfat wie gewöhnlich aus Sulfat und Schwefelsäure, das wasserfreie $MgSO_4$ durch Erhitzen von Bittersalz dar, und bringt das $MgSO_4$ in das eben geschmolzene $Na_2S_2O_7$ ein. Beim stärkeren Erhitzen wird dann SO_3 frei. Das zurückbleibende Doppelsalz, $MgSO_4 + Na_2SO_4$, wird mit Wasser behandelt und die beiden Salze werden nach bekanntem Verfahren getrennt, um wieder zur Darstellung des Anhydrids zu dienen. Der Wert des Verfahrens für die Praxis soll darin liegen, daß die Entbindung des Anhydrids bei so niedriger Temperatur stattfindet, daß dazu Apparate aus allen überhaupt in Betracht kommenden Materialien angewendet werden können, ohne daß erhebliche Abnutzung stattfinde, und außerdem in der Ausbeute, welche bei guter Ausführung bis zur theoretischen gesteigert werden könne.

Nach Versuchen, welche wiederholt in meinem Laboratorium angestellt wurden, erfolgt allerdings bei Zusatz von Magnesiumsulfat die Entwickelung des Anhydrids bei viel niedrigerer Temperatur, und ist die Ausbeute viel größer als bei Anwendung von Natriumbisulfat für sich allein. Ein Zusatzpatent von Wolters (Nr. 6091, von 1878) enthält eine Vereinfachung (die ich bei meinen Versuchen schon als ganz selbstverständlich angewendet hatte); nämlich statt die nach der Destillation bleibende Doppelverbindung durch Kristallisation in ihre Bestandteile zu zerlegen, wird das Salz gepulvert und ohne weiteres mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erhitzen geht zunächst Wasser fort und dann kommt das Anhydrid. Hierbei muß 1 Äqu. Säure auf 2 Äqu. Salz angewendet werden, da sonst die Hälfte der Säure wasserhaltig übergeht. Das nach der Destillation zurückbleibende Salz ist ein Doppelsalz von der Formel:

$$Na—SO_4—Mg—SO_4—Na.$$

In großem Maßstabe scheint das Magnesiumsulfatverfahren von Wolters keinen Erfolg gehabt zu haben, wohl aber ein weiteres Patent desselben Er-

[1]) Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., **6**, 156.

finders vom Jahre 1881 (D. R.-P. Nr. 12 295). Hiernach stellt man Natriumpyrosulfat in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen von Bisulfat, $NaHSO_4$, bis zur Austreibung des Wassers dar. Setzt man nun zu dem Pyrosulfat eine große Menge Schwefelsäuremonohydrat, so entsteht eine Zersetzung nach der Formel:

$$Na_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + SO_3.$$

Das SO_3 wird abdestilliert und das Bisulfat zum Wiederbeginn des Prozesses benutzt. Dieses Verfahren wurde in einigen Fabriken wirklich ausgeübt. Herr Dr. Ad. Arndt teilt mir mit, daß es in der Chemischen Fabrik Einergraben von 1884 bis 1889 im Betrieb war, bis die Ausbreitung der Kontaktverfahren es unrentabel machte.

Ein weiteres Patent von Wolters (D. R.-P. Nr. 15 639) zeigt, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit konzentrierter Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bildet, welche fest anhängt und der Säure während der Destillation Widerstand leistet, so lange als Natriumbisulfat in der Retorte vorhanden ist.

H. Schulze[1]) hat eine ausführliche Arbeit über die Pyrosulfate veröffentlicht, woraus hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden kann. Trockenes Kaliumsulfat oder Natriumsulfat absorbieren SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung; aber zur Bildung eines vollständigen Kaliumpyrosulfats muß höhere Temperatur angewendet werden, nämlich Tränken mit SO_3 und Abdestillieren des Überschusses bei 100 bis 120°. Das in ähnlicher Weise behandelte Natriumsalz enthält nur 85 Proz. $Na_2S_2O_7$. Auch viele andere Basen geben pyroschwefelsaure Salze. Die Methode von Berzelius zur Darstellung solcher Salze, nämlich Erhitzung der Bisulfate, gab keine guten Resultate; ein besseres Ergebnis wurde durch Erhitzen der Sulfate mit Chlorsulfonsäure erhalten, von der man einen später wieder abzudestillierenden Überschuß anwendet. Die Reaktion ist:

$$K_2SO_4 + SO_3HCl = K_2S_2O_7 + HCl.$$

(Leider kann man bisher die Chlorsulfonsäure gerade nur unter Anwendung von SO_3 darstellen, weshalb dieses Verfahren sich kaum zu technischer Verwertung eignen dürfte.)

Ein sehr gutes Verfahren zur Darstellung von pyroschwefelsaurem Natron ist dasjenige von Baum (D. R.-P. Nr. 40 696). 240 kg Natriumbisulfat, oder aber 142 kg neutrales Sulfat und 98 kg Schwefelsäuremonohydrat, werden in eine gußeiserne Retorte gegeben, die mit Rührwerk versehen und mit einer Luftpumpe verbunden ist. Die letztere wird in Betrieb gesetzt, um die Luft zu verdünnen, und die Retorte wird zuerst auf 260°, später unter fortwährendem Umrühren fünf bis acht Stunden lang auf 300 bis 320° erhitzt. Das meiste Wasser geht zwischen 260 und 280° fort, wenn die Luftverdünnung auf 500 bis 600 mm Quecksilbersäule gestiegen ist; die Erhitzung auf 320° erfolgt nur, um die Reaktion ganz sicher zu Ende zuführen. Es ist zweckmäßig, zwischen die Retorte und Luftpumpe einen Kühler einzuschalten, der durch ein Glasrohr mit einer Vorlage verbunden ist. Wenn man kein Wasser mehr in diesem Glasrohre herablaufen sieht, so ist die Reaktion beendigt und die geschmolzene Masse wird ausgegossen, worauf sie zu Kuchen von reinem Pyrosulfat erstarrt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2705.

Andere Verfahren zur Darstellung von Schwefeltrioxyd oder rauchender Schwefelsäure (außer durch Kontaktprozesse).

O. von Grueber (D. R.-P. Nr. 27726) will SO_3 aus Kammerkristallen (Nitrosylschwefelsäure) machen, indem er sie mit trockener Luft und Schwefeldioxyd bei höherer Temperatur behandelt und die frei werdenden Salpetergase wiedergewinnt.

Entwässerung der Schwefelsäure durch Metaphosphorsäure. Nobel und Fehrenbach (D. R.-P. vom 3. August 1884; Engl. Pat. 10860, 1884) lassen die Dämpfe von kochender konzentrierter Schwefelsäure über Stücke von Metaphosphorsäure bei einer Temperatur von 320° streichen. Die letztere hält das Wasser mit einem Teile der Schwefelsäure zurück, während Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid fortgehen und in der gewöhnlichen Weise kondensiert werden. Die Operation wird in einem Gefäße aus Glas oder Platin ausgeführt, das in einem Sandbade steht, wobei die Schwefelsäuredämpfe durch ein beinahe auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr eingeführt werden. Die Dämpfe von SO_3 entweichen oben; das verflüssigte Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure läuft unten aus und wird durch Eindampfen und Erhitzen auf dunkle Rotglut in Metaphosphorsäure zurückverwandelt. [Bisher kennt man kein Material, in dem sich dieses Verfahren ausführen ließe. Glas oder Platin widerstehen der Wirkung von geschmolzener Phosphorsäure nicht auf längere Zeit.]

Die Verwertung des in Schwefelkies-Röstgasen enthaltenen Schwefelsäureanhydrids. Bekanntlich enthalten gewöhnliche Kiesofenröstgase eine erhebliche Menge von Schwefelsäureanhydrid, die zuweilen auf 10 Proz. der gesamten Säuren des Schwefels ansteigen kann (vgl. S. 607). Diese Tatsache ist von verschiedenen Erfindern benutzt worden. Majert und Messel (Engl. Pat. 1201, 1878) leiten das Röstgas durch konzentrierte Schwefelsäure, welche das SO_3 absorbiert und dadurch zu wirklichem Monohydrat, H_2SO_4, oder noch weiter gebracht werden kann; aber unzweifelhaft sättigt sich diese Säure auch mit SO_2, was sie für viele Zwecke unbrauchbar machen dürfte.

I. J. Cox und die Du Pont de Nemours Powder Co. (Engl. Pat. 8528 von 1911; Amer. Pat. 1002824) geben an, daß die Darstellung von rauchendem Vitriolöl auf die Weise, daß man die SO_3 enthaltenden Gase durch eine verhältnismäßig kleine Menge von konzentrierter Schwefelsäure leitet, mit dem Übelstande behaftet ist, daß die Reaktionswärme und die schnell zunehmende Konzentration des Absorptionsmittels den Absorptionsprozeß beeinträchtigen. Sie helfen dem dadurch ab, daß sie erstens bei einem bestimmten Temperaturoptimum, nämlich zwischen 29,4 und 46° C arbeiten, und zweitens das Verhältnis zwischen der Absorptionssäure und den SO_3 enthaltenden Gasen derartig regulieren, daß es nicht unter 43 der ersteren auf 1 SO_3 fällt.

Blackmore (Engl. Pat. 27907, 1904) oxydiert SO_2 durch irgend ein Oxydationsmittel in solcher Art, daß die dabei entstehende Wärme durch eine in demselben Raume stattfindende endothermische Reaktion aufgenommen, und dadurch die Dissoziation des entstandenen SO_3 verhütet wird.

R. Frank (D. R.-P. Nr. 194879) verbrennt Schwefel mit Sauerstoff unter einem Drucke von mindestens 100 Atm., was die quantitative Bildung von SO_3 verursacht. Das aus dem Kompressor kommende Gas läßt man sich ausdehnen und abkühlen, was das Festwerden und Auskristallisieren des Schwefeltrioxyds bewirkt; der überschüssige Sauerstoff wird wieder wie vorher verwendet und seine rasche Ausdehnung bewirkt weiteres Sinken der Temperatur, so daß ein Verlust an SO_3 verhütet wird. Nach Angabe des Erfinders ist das Ausbringen quantitativ.

O. Bender (D. R.-P. Nr. 195810) setzt ein Gemisch von SO_2 und O, mit oder ohne N, der Wirkung einer Knallgasflamme aus, in einem einem Gasgenerator ähnlichen Ofen, der mit einem Roste für das Brennmaterial und oben mit einem Fülltrichter versehen ist, durch den das Brennmaterial zusammen mit Schwefel oder einer schwefelhaltigen Substanz eingetragen werden.

Hilbert (D. R.-P. Nr. 207761; Franz. Pat. 389032) erzeugt SO_3 in der Glasfabrikation durch Verwendung der Sulfate von Calcium oder Baryum statt der sonst bei dieser Fabrikation angewendeten Carbonate. Ein Gemisch von Gips, Sand und Alkalisulfat wird auf diesem Wege vollständig zersetzt, wobei sämtlicher Schwefel als SO_3 entwickelt wird. Die geeignetste Temperatur ist etwa 1400°. Viele sonst als Abgangsstoffe auftretende Sulfate können auf diese Art verwertet werden. In elektrischen Öfen kann man diese Arbeit bei 1250° ausführen, und die Abwesenheit von CO_2 in diesem Falle befördert den Prozeß sehr. In Chem.-Ztg. 1910, S. 390 wird angegeben, daß dieses Verfahren mit Erfolg im großen ausgeführt worden sei.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 230533) beschreibt die kontinuierliche Darstellung von SO_3 und H_2SO_4 aus rauchendem Vitriolöl durch schnelle Erhitzung auf die Dissoziationstemperatur mittels Kiesofen-Röstgasen, die direkt oben auf oder in das Vitriolöl eingeleitet werden, wodurch das in ihnen enthaltene SO_3 ebenfalls mit verwertet wird. Das Vitriolöl wird kontinuierlich in die Retorte eingeführt.

Briggs und Merriman (Amer. Pat. 1013638, übertragen an die General Chemical Company) bringen ein Gemisch von SO_3 und Luft in Berührung mit fein verteilter Schwefelsäure von 97 bis 99,5 Proz., die beim Herabfließen den aufsteigenden Gasen begegnet. Die Temperatur wird durch Abkühlung des Apparates von außen derart reguliert, daß alles SO_3 absorbiert wird. Weitere Einzelheiten über ihr Verfahren gibt das Patent von Briggs und Merriman (Amer. Pat. 1082301, übertragen an die General Chemical Company, New York). Sie beschreiben darin einen Apparat zur Herstellung von rauchender Schwefelsäure, bestehend aus einem Turme, der von oben mit Schwefelsäure berieselt wird, die durch einen Verteiler in kleine Ströme aufgelöst wird, während die einströmenden SO_3haltigen Gase in der Nähe des Bodens eintreten. Der Turm hat oben einen Auslaß für Luft und ist mit Vorrichtungen zur Abkühlung seines Inhaltes versehen, wobei etwa ein Quadratzoll seitliche Kühlfläche auf je drei Kubikzoll wirksamen Turmraumes kommen.

Eine Verbindung von Schwefelsäure-Salpetersäureanhydrid von der Formel $N_2O_5(SO_3)_3H_2O$ nach dem Amer. Pat. 1047576 von W. Schultze und General Chemical Company, ist im 2. Kapitel, S. 215 beschrieben.

Anwendung von Elektrizität zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Léon (Franz. Pat. 206088, 1890) will Schwefelsäure-

anhydrid durch Elektrolyse von Schwefelsäure von 66 oder $65^1/_2{}^0$ Bé machen. Die Stromstärke soll nicht 0,1 Amp. auf das Quadratzentimeter überschreiten, um Erwärmung zu verhüten. Dann wird nur SO_3, H und O erzeugt; das erstere wird kondensiert, die Gase entweichen. Die Elektroden bestehen aus Platin oder Kohle und werden durch Asbest oder Glaswolle in einer Entfernung von 2 bis 3 mm voneinander gehalten. Hierdurch verringert sich der elektrische Widerstand auf 2 bis 3 Ohm auf das Quadratzentimeter, und man kann sich so dem theoretischen Ausbringen von 1 kg H_2SO_4 = 1 kg 45proz. Oleum auf $^1/_2$ Pferdekraftstunde annähern. Zuweilen entsteht ein Absatz von Schwefel auf der Kathode, was man durch Umkehren der Stromrichtung beseitigen kann.

Nach dem deutschen Patent desselben Erfinders (Nr. 57 118) arbeitet er mit einem von außen gekühlten, mit einer Schieferplatte bedeckten Gußeisenbehälter. In der Mitte befindet sich die negative, hohle Platinelektrode, welche einen mit strömendem Wasser gekühlten Messingkasten umschließt. Sie ist umgeben von einer offenen, rinnenförmigen, positiven Elektrode, welche unten mit Durchgangsöffnungen versehen ist. Getragen wird die letztere durch von Glasröhren umgebene Kupferstäbe, welche in Platinhülsen ausgehen. Bei Strömen von sehr geringer Spannung (0,1 Amp. auf 1 qcm), wobei die nötige elektromotorische Kraft bis auf 2,5 Volt vermindert werden kann, verwendet man 3 cm hohe Elektroden von Rohkupfer, auf beiden Seiten mit durch Gold zusammengelöteten Platinblättchen bedeckt, spiralförmig zusammengewickelt und durch Glasstäbchen und Asbestschnüre in geeignetem Abstande voneinander erhalten. Man soll dann stündlich 1 kg wasserfreie Schwefelsäure mit einem Kraftaufwande von 0,9 Pferdestärken, oder 1 kg Säure von 68° Bé mit einem Aufwande von 1,2 Pferdestärken erzielen.

Es ist mir nicht bekannt, ob dieses Verfahren im großen auch nur versuchsweise ausgeführt worden ist; jedenfalls steht es nirgends im Betrieb.

Garroway (Engl. Pat. 1755 von 1903) läßt SO_2 enthaltende Gase zu gleicher Zeit mit Luft, die durch elektrische Ladungen ozonisiert ist, und Stickstoffoxyden durch einen Turm aufsteigen.

Riesenfeld (D. R.-P. Nr. 229 274) stellt SO_3 durch die Wirkung von elektrischen Entladungen auf Kiesofengase dar, wobei die Temperatur unterhalb 46° gehalten wird, in welchem Falle sich Ozon bildet und die Reaktion $3\,SO_2 + O_3 = 3\,SO_3$ stattfindet. Die Reaktion ist fast quantitativ, aber man muß eben Sorge tragen, die Temperaturen stets unter 46° zu halten.

Anwendung des ultravioletten Lichtes zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Die Darstellung von SO_3 durch die Verbindung von SO_2 mit O unter dem Einfluß der ultravioletten Lichtstrahlen ist von Coehn und Benker patentiert worden (D. R.-P. Nr. 217 722). Nach ihnen ist eine wesentliche Bedingung dafür die, eine geringe Intensität des Lichtes aufrecht zu erhalten. Die für diesen Zweck verwendeten Quecksilberlampen dürfen nicht von dem für Beleuchtungszwecke geeignetsten Typ sein, sondern müssen mit einem geringen Druck von Quecksilberdampf betrieben werden. Durch Verminderung der Intensität des Lichtes wird seine katalytische Wirkung verzögert; daher muß man Erhitzung bis zu 300° anwenden, um den Prozeß zu beschleunigen. Die Lichtreaktion gehorcht dem Gesetze der Massenwirkung; daher wird die Ausbeute durch Vergrößerung der Konzentration des Sauerstoffs vermehrt.

Daniel Berthelot und Gaudechon[1]) fanden, daß Schwefeldioxyd durch die ultravioletten Lichtstrahlen selbst in Gegenwart von Sauerstoff in seine Elemente gespalten wird; der durch eine sekundäre Reaktion abgespaltene Sauerstoff oxydiert das noch vorhandene SO_2 zu SO_3.

Die Norsk Hydroelektrisk Kvaelsfaktieselskab (Franz. Pat. 459746) bewirkt chemische Gasreaktionen, insbesondere zwischen Stickstoff und Sauerstoff, durch den elektrischen Flammbogen.

Die Darstellung von rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid und gewöhnlicher Schwefelsäure durch Kontaktverfahren[2]).

Diese Verfahren, deren Erfolg nach vielen früheren vergeblichen Versuchen im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts endgültig durchgeführt worden ist, haben sich während der letzten Jahre zu außerordentlich großer Bedeutung erhoben und liefern nunmehr nicht nur sämtliche rauchende Schwefelsäure, die im Handel vorkommt, sondern bestreben sich auch, den alten Bleikammerprozeß wenigstens für die Darstellung von hoch konzentrierten Säuren zu verdrängen, einige davon sogar für Säuren von der Konzentration der Kammersäure.

Bis zum Jahre 1899 wußte man sehr wenig von dem, was die verschiedenen Fabriken in dieser Hinsicht taten, indem darüber strenges Stillschweigen beobachtet wurde. Das Eis wurde zuerst gebrochen durch die Veröffentlichung der fast gleichzeitig von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, von den Farbwerken früher Meister, Lucius und Brüning in Höchst und von dem Vereine chemischer Fabriken in Mannheim entnommenen Patente. Aber auch damals blieb noch das meiste, was die Entstehung und den derzeitigen Stand dieser Fabrikation erklären konnte, im Dunkel. Nähere Mitteilungen darüber erfolgten zuerst durch einen von Dr. R. Knietsch vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen und in deren Berichten für 1901, **34**, 4069 ff. veröffentlichten Vortrag. Selbstverständlich habe ich im folgenden diese außerordentlich wichtige Quelle nebst allen übrigen in der Literatur zugänglichen und vielen der Originalpatentschriften vollständig benutzt, und ich habe außerdem von den meisten der mit den neueren Kontaktverfahren arbeitenden Firmen oder Erfindern ausführliche und wertvolle, vieles bis dahin Unveröffentlichte enthaltende Mitteilungen erhalten, wie sich aus dem später folgenden ergeben wird.

Die erste Beobachtung dessen, was wir jetzt „katalytische“ oder „Kontakt“-Reaktionen nennen, scheint von Sir Humphrey Davy 1817 gemacht worden zu sein. Er fand, daß erhitzter Platindraht bei Einführung in ein Gemisch mit Sauerstoff oder Luft mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Äthylen oder Cyan sich von selbst bis zum lebhaften Glühen erhitzt und daß das Gasgemisch schnell oder langsam verbrennt. 1820 fand Edmund Davy, daß

[1]) Compt. rend. **150**, 1517 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, S. 365. — [2]) Die Geschichte der Kontaktverfahren für die Darstellung von Schwefeltrioxyd ist von Winteler in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1512 ff. u. 1654 ff. behandelt worden. Sein Aufsatz enthält nichts, was im wesentlichen von den schon in früheren Auflagen dieses Werkes gegebenen Mitteilungen abwiche. Eine von seinen Angaben, betreffend die Wirkung des Arsens als „Kontaktgift“, ist von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (ebend., S. 1902) richtig gestellt worden.

Platinschwarz, dargestellt durch Niederschlag einer Platinlösung mit Schwefelwasserstoff, Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und Kochen des Rückstandes mit Alkohol, wenn man es mit Weingeist befeuchtet, in der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. 1822 fand Döbereiner, daß der beim Erhitzen von Platinsalmiak bleibende Rückstand beim Befeuchten mit Alkohol dieselbe Erscheinung ergab, und 1823 fand er, daß fein verteiltes Platin einen darauf geleiteten Strom Wasserstoff bei Zutritt von Luft entzündet, worauf er im nächsten Jahre seine berühmte Zündmaschine gründete.

Obwohl zu jener Zeit die Ausdrücke: „Kontaktwirkung“ oder „Katalyse“ noch nicht gebraucht wurden, so ist es doch bemerkenswert, daß, bald nachdem Döbereiner dasjenige entdeckt hatte, was wir heute als Kontaktwirkung des Platins bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bezeichen, Dulong, Thénard und Dumas fanden, daß eine Anzahl anderer, einfacher und zusammengesetzter Körper dieselbe Wirkung zeigen, und bald kam die Ansicht zur Geltung, daß diese Substanzen die betreffende Funktion ihrer Porosität verdanken, indem in den Poren Gase auf ein sehr kleines Volum verdichtet und die Molekel dadurch einander näher gebracht werden, so daß sie leichter aufeinander einwirken können.

Im Jahre 1835 faßte Berzelius (Jahresbericht XV, herausgegeben 1836, S. 237 ff.) die eben erwähnten Reaktionen in eine Gruppe mit einer Zahl von anderen, in der organischen Chemie beobachten zusammen (Umwandlung von Stärke in Zucker durch verdünnte Säuren, Gärung des Zuckers durch Hefe, Darstellung von Äthyläther aus Alkohol durch starke Schwefelsäure), auch mit der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch viele Körper. In allen diesen Fällen wird die Reaktion durch einen gewissen Körper verursacht, der anscheinend dabei selbst keine Veränderung erleidet und keinen Teil an der neu entstandenen Verbindung nimmt. Berzelius bezog sich dabei insbesondere auf die klassische Untersuchung von Mitscherlich über die Wirkung der Schwefelsäure bei der Bildung von Äther und Alkohol; das Wort „Kontaktsubstanz“ und „Kontaktreaktion“ stammt in der Tat von Mitscherlich her. Aber Berzelius ging weiter und schrieb obiges, und alle analogen Reaktionen, die er als Katalysen zusammenfaßte, einer neuen „katalytischen Kraft“ zu, die er nicht sehr klar definiert. Merkwürdigerweise erwähnt Berzelius an der oben angeführten Stelle nicht die Kontaktwirkung des Platins bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, obwohl die Tatsache als solche ihm nicht unbekannt sein konnte. Wir kommen später auf die Katalyse im allgemeinen zurück.

Einige Jahre ehe Berzelius jene Verallgemeinerung aussprach, war die grundlegende Entdeckung gemacht worden, welche das, was später die katalytische Wirkung des Platins genannt wurde, auf die Darstellung von Schwefeltrioxyd aus Dioxyd und Sauerstoff anwendete. Am 21. März 1831 erhielt der Essigfabrikant Peregrine Phillips jun. aus Bristol unter der Nummer 6096 ein englisches Patent. Er beschreibt darin „gewisse Verbesserungen in der Fabrikation der Schwefelsäure, gewöhnlich Vitriolöl genannt, nämlich erstens, die Hervorbringung einer augenblicklichen Vereinigung von Schwefligsäuregas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre, wodurch der Salpeter und die Kosten der Bleikammern erspart werden, indem man sie in passendem Verhältnis mittels einer Luftpumpe oder sonstwie durch eine glühende Röhre von Platin,

Porzellan oder anderem dem heißen Schwefligsäuregas widerstehendem Material saugt, worin sich feiner Platindraht oder Platin in irgend welchem fein verteilten Zustande befindet. Die sich bildende Schwefelsäure wird in einem mit Blei ausgekleideten und mit Kieseln gefüllten Turme absorbiert, in dem Wasser herabrieselt".

Unzweifelhaft finden sich hier die grundlegenden Züge des Kontaktverfahrens, wie es heute ausgeübt wird, und Peregrine Phillips muß ebensogut der Erfinder dieses Verfahrens genannt werden, wie man Dyar und Hemming als Erfinder des Ammoniaksodaverfahrens anerkennt. Die Geschichte beider Erfindungen weist einige gemeinsame Züge auf. Sie wurden beide in England beinahe um dieselbe Zeit von sonst völlig unbekannten Personen gemacht und patentiert, Leuten, die augenscheinlich weder wissenschaftlich gebildete Chemiker noch praktische Spezialisten auf dem betreffenden Felde waren. Beide Erfindungen bleiben zunächst in dem Lande ihrer Entstehung fast unbeachtet; sie werden in anderen Ländern aufgenommen, zuerst von Männern der Wissenschaft, dann von Fabrikanten, aber erst nach vielen Mißerfolgen werden sie sowohl im Auslande (Deutschland), wie in England selbst zu vollem technischen Erfolge gebracht, nach einem langen Zeitraume, während dessen alle Versuche nach dieser Richtung für hoffnungslos angesehen worden waren.

Sehr bald nach der Veröffentlichung des Phillipsschen Patentes wiederholten zwei deutsche Gelehrte seine Versuche. Magnus bemerkte 1832 [1]), daß ein Gemenge von 2 Vol. Schwefligsäuregas und 1 Vol. Sauerstoffgas, welches trocken unverändert bleibt, sich bei Gegenwart von Wasser allmählich verdichtet; bei Gegenwart von glühendem Platin aber sehr schnell. Leitet man das feuchte Gemenge von SO_2 und O oder atmosphärischer Luft durch eine schwach glühende Röhre, welche Platinschwamm oder Platindraht enthält, so verdichtet sich fast sämtliches SO_2 zu Vitriolöl; lufttrockener Platinmohr verwandelt das Gemenge in rauchende Schwefelsäure. Magnus bemerkte sogar die Bildung von etwas Schwefelsäure beim Durchleiten des Gemenges durch eine dunkel glühende, Glasstücke haltende Röhre, und, in geringem Grade, durch eine leere Röhre. Auch die Bildung von wasserfreier Schwefelsäure (Anhydrid) wurde bei dieser Gelegenheit von Magnus, wie schon von Phillips, bemerkt. In demselben Hefte der Annalen sagt Döbereiner in einer Abhandlung über Darstellung von Sauerstoffäthern: „Es ist mir gelungen, ein Gemisch von 2 Vol. Schwefligsäure und 1 Vol. Sauerstoff mit Hilfe des hygroskopisch feuchten Platinmohrs zu rauchender Schwefelsäure zu verdichten." Obwohl er den Namen Phillips nicht erwähnt, so ist doch wohl anzunehmen, daß er, ebenso wie Magnus, die Erfindung von Phillips kannte und daß beide dessen Angaben nur nachprüfen wollten.

A. W. Hofmann erwähnt in seinem „Report by the Jury on the Exhibition of 1862, p. 9 ein Patent von Kuhlmann über die Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz für Umwandlung von SO_2 in SO_3, vom 22. Dezember 1838. Es gibt kein englisches Patent der Art; vermutlich handelt es sich um ein nicht veröffentlichtes französisches Patent.

1847 wurde es zuerst bekannt, daß ein belgischer Chemiker, Schneider, mittels eines „Kontaktverfahrens" die „Fabrikation von Schwefelsäure und

[1]) Pogg. Ann. **24**, 610.

ihre Konzentration auf 66° Bé ohne Bleikammern und Platinkessel" betrieben habe. Mitteilungen darüber finden sich in Dingl. Polyt. Journ. **106**, 395; **107**, 159 u. 362; **109**, 358, alle aus französischen Quellen [1]). Die letzte Mitteilung enthält eine ziemlich eingehende Beschreibung und ausführliche Zeichnungen des Apparates. Schneider zeigte sein Verfahren zuerst einer Anzahl von Belgiern (darunter Chandelon), später einem von der französischen Akademie der Wissenschaften bestellten Ausschuß, bestehend aus Dumas, Pelouze und Payen. Dessen Bericht (verfaßt von Payen) bezeugt, daß der Erfinder das Verfahren ihnen durch ein Modell vorgeführt habe und daß in der Tat Schwefelsäure ohne Salpetersäure oder ein Nitrat gemacht worden sei, mit einem Ausbringen, das sich demjenigen der gewöhnlichen Fabrikation in Bleikammern annähere und viel größer als im kleinen ohne Anwendung von porösen Substanzen sei. Schneider verwendete als Kontaktsubstanz Bimsstein, zubereitet nach einer selbst vor dem Prüfungsausschuß geheim gehaltenen Methode, die niemals veröffentlicht worden ist; wir wissen also nicht, ob sein Bimsstein platinisiert war (obwohl dies das wahrscheinlichste ist) oder sonst wie zubereitet war. Sein Apparat, der übrigens gar nicht über das Stadium eines arbeitsfähigen Modells hinausgekommen zu sein scheint, erforderte zur Behandlung von 800 kg Schwefel in 24 Stunden den bedeutenden Raum von 500 cbm, und eine Kontaktfläche von 9500 qm.

Schneider behauptet schon zwölf Jahre vorher, im März 1835, von Clément-Désormes einen Brief folgenden Inhalts erhalten zu haben: „Ich bin überzeugt, daß man in spätestens zehn Jahren imstande sein wird, die Schwefelsäure aus ihren Bestandteilen im großen darzustellen, ohne Bleikammern, Salpetersäure oder salpetersaure Salze anzuwenden; lassen Sie daher Ihren Mut nicht sinken und richten Sie Ihre Bestrebungen auf dieses wichtige Ziel!" Aber diese Prophezeiung (wenn sie wirklich je gemacht worden ist) war unrichtig, und ist jedenfalls nicht von Schneider verwirklicht worden, von dessen um 1847 so viel Aufsehen machender Erfindung man nie wieder etwas gehört hat. Von rauchender Schwefelsäure wird übrigens in den betreffenden Veröffentlichungen nichts gesagt.

Platin in einer oder der anderen Form wird von vielen anderen Erfindern seit Phillips für den vorliegenden Zweck erwähnt. Schon 1846 führt J. T. Jullion (Engl. Pat. 11 425) Platinschwamm oder „mit Platin überzogenen oder bedeckten Asbest" oder „andere katalytische oder Kontaktsubstanzen" an, die man auf 600 bis 900° F (316 bis 482° C) erhitzen soll, aber er verwendet den Platinasbest nur zur Umwandlung von Stickstoffoxyden in Untersalpetersäure, salpetrige Säure oder Salpetersäure durch Sauerstoff oder Luft, und zur Erzeugung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Luft, während er Schwefelsäure aus Wasser, schwefliger Säure und Chlor, ohne Platin, machen will. Petrie (Engl. Pat. 590, 1852) erwähnt platinierten Asbest als Kontaktsubstanz bei der Schwefelsäuredarstellung. Bald darauf bezeichnet Thornthwaite (Engl. Pat. 188, von 1854; nicht über vorläufigen Schutz hinaus gediehen) ganz deutlich platinisierten Asbest als Mittel für Darstellung von Schwefelsäure. Er beschreibt diese in der Weise, daß man die Dämpfe von schwefliger Säure und die nötige Menge gewöhnlicher Luft, oder die Dämpfe aus einem brennenden Gemisch von Schwefel und salpetersaurem Kali über ein

[1]) Compt. rend., Moniteur universel, Bull. de la Soc. d'encouragement.

erhitztes katalytisches Agens leiten soll, „wodurch eine bedeutende Ersparnis an Salpeter bewirkt wird". Als solches katalytisches Agens führt er an: „platinisierten Asbest oder eine andere, der Veränderung durch Schwefelsäure nicht ausgesetzte platinisierte Substanz, oder die Sesquioxyde des Chroms, Eisens oder anderer Metalle".

1855 beschreibt Piria[1]) die Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure aus SO_2 und Luft oder besser Sauerstoff durch platinisierten Bimsstein. Er arbeitete augenscheinlich ausschließlich im kleinen, aber es ist interessant, daß sein besonderer Zweck nicht die Darstellung von gewöhnlicher Schwefelsäure, wie sie damals die meisten Erfinder im Sinne hatten, sondern diejenige von Schwefelsäureanhydrid war.

Wie wir oben gesehen haben, hatte schon im Jahre 1832 Magnus SO_2 und O auf anderem Wege als durch Platin katalytisch vereinigt. 1848 beschreibt Laming (Engl. Pat. 12264) die Verwendung als „katalytischen porösen Körper" von Bimsstein, den man mit konzentrierter Schwefelsäure kochen, mit ein wenig Ammoniak enthaltendem Wasser waschen, trocknen, bis etwa auf 600° F (316° C) mit etwa 1 Proz. Mangandioxyd erhitzen und bei Luftabschluß erkalten lassen soll. Das Schwefligsäuregas soll mit der gehörigen Menge atmosphärischer Luft und einer geringen Menge (etwa 1 : 1000) von Ammoniakgas (auf dies wird besonderer Wert gelegt!) gemischt und durch senkrechte, mit dem katalytischen Körper gefüllte Röhren bei 550 bis 600° F (288 bis 316° C) geleitet werden; die sich dort bildende Schwefelsäure wird aus den Röhren durch Wasser ausgewaschen, wobei eine Esse den Gasstrom durch den ganzen Apparat führt.

Die nächste hierher gehörige Veröffentlichung rührt von Blondeau her[2]). Ausgehend von einer Beobachtung von Boussingault über das Auftreten von Schwefelsäure in einigen amerikanischen Flüssen, in deren Nähe die Gase von brennendem Schwefelerze in Berührung mit tonigem Sand und Schiefer kamen, ließ Blondeau ein Gemisch von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf durch ein glühendes Porzellanrohr streichen, das mit (jedenfalls auch Eisenoxyd enthaltendem) tonigem Sand gefüllt war. Er erhielt dabei etwas Schwefelsäure, verfolgte aber die Sache nicht weiter.

Einige Jahre später erfuhr die Anwendung anderweitiger Kontaktsubstanzen, außer Platin, zur Verunreinigung von SO_2 und O eine sehr wichtige Erweiterung durch eine Arbeit von Wöhler und Mahla. Sie fanden 1852[3]), daß zum gelinden Glühen erhitztes Kupferoxyd-, Eisenoxyd oder Chromoxyd, besser noch zusammen gefälltes Chromoxyd und Kupferoxyd sofort die Bildung dicker Nebel verursachten. Platinschwamm und -bleche wirkten nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber weit unter der Glühhitze; Kupferschwamm erst nach oberflächlicher Oxydation. Wöhlers Resultate regten zu verschiedenen Versuchen an, z. B. in den Hütten zu Oker, welche jedoch[4]) keinen Erfolg hatten, weil der zur Umsetzung erforderliche Zeitaufwand zu bedeutend war.

Da man hin und wieder angenommen hat, die Versuche in Oker seien schon fabrikatorischer Art gewesen und mit wirklichen Röstgasen angestellt worden, so habe ich mir darüber durch die Güte des Herrn Geheimrat

---

[1]) Liebigs Jahresber. 1855, S. 308. — [2]) Compt. rend. **29**, 405 (1849). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **81**, 255. — [4]) Knocke, Wagners Jahresber. 1859. S. 144.

Dr. Bräuning in Oker folgende, den Akten des Jahres 1854 entnommene Auskunft verschafft. „Die Eigenschaft einiger Metalloxyde, in erhöhter Temperatur die Verbindung von schwefliger Säure und Sauerstoff ohne Zugabe von Salpeter zu bewirken, hat Veranlassung gegeben, daß in dem Laboratorium des Professors Wöhler zu Göttingen auf diese Weise Schwefelsäure im kleinen dargestellt worden ist. Es ist dies auch hier (Oker) in größerem Maße versucht worden, indem in einer erhitzten eisernen Röhre über vorher scharf geglühtes Eisenoxyd schwefligsaure Dämpfe, mit atmosphärischer Luft verbunden, geleitet wurden. Es erzeugte sich Säure von 5° Bé, die sich in einem Bleirohre, in welches ein schwacher Wasserstrahl geführt wurde, verdichtet hatte. Eine Säurebildung ist also dadurch nachgewiesen, aber der zu diesem Prozesse nötige Zeitaufwand ist zu groß, als daß von diesem Verfahren ein Vorteil zu hoffen wäre." Eingehenderes war in den Akten nicht zu finden, und auch keine Erinnerung darüber unter dem älteren Personal in Oker vorhanden, so daß es sich jedenfalls in Oker nur um einen Versuch im größeren Laboratoriummaßstab gehandelt hat.

Wöhler und Mahla geben auch schon die vermutlich richtige Erklärung der katalytischen Wirkung von Kupferoxyd und Eisenoxyd; sie fanden nämlich, daß Kupferoxyd und Eisenoxyd, ohne Sauerstoff erhitzt, von der schwefligen Säure zu Kupferoxydul und schwarzem Eisenoxydoxydul reduziert werden, indem sich Schwefelsäure bildet. Sobald jedoch die Reduktion vollendet ist, hört die Schwefelsäurebildung auf. Dagegen bleibt Chromoxyd, ohne Gegenwart von Sauerstoff mit schwefliger Säure erhitzt, vollständig unverändert, und es bildet sich keine Spur Schwefelsäure. Metallisches Kupfer in Schwammform oder Quecksilber, in ein Gemenge von 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff gebracht, üben bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung darauf aus. Erhitzt man aber, so bildet sich bei Anwendung von Kupfer zuerst Kupferoxyd und alsdann erst Schwefelsäure. Die beiden Forscher machten ferner darauf aufmerksam, daß zur Bildung von Schwefelsäure ein Wassergehalt der Gase nicht erforderlich ist; aber da die Versuche zur Verwertung obiger Reaktionen im größeren Maßstabe zwecks der Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure angestellt wurden, so wurde wohl kein Versuch gemacht, alle Feuchtigkeit auszuschließen, was, wie wir sehen werden, für diesen Fall großen Nachteil haben mußte.

Bald nach dieser Veröffentlichung kommen zwei englische Patente von Robb (Nr. 731 und 788, 1853), worin er die Darstellung von Schwefelsäure durch Überleiten von Schwefelkies-Röstgasen über Eisenoxyd, in Form von Kiesabbränden, beschreibt; die Abbrände befinden sich in einem Ofen oder Schacht („furnace or kiln") bei dunkler Rotglut, die durch die Hitze der Röstgase selbst erzeugt wird, und Luft wird am Boden des Schachtes zugelassen. Im zweiten Patente kommen auch Manganoxyd und andere Substanzen vor, die man grob pulvern und mittels Ton oder Kohlenklein in Ziegeln formen und bis zum Hartwerden trocknen soll.

Wie wir oben gesehen haben (S. 1258), kommt auch in Thornthwaites Patent von 1854 Eisen- und Chromoxyd vor.

Trueman (Engl. Pat. 982, 1854) macht Schwefelsäure aus Röstgasen von Kies, Schwefel u. dgl. entweder mit Hilfe von Platin (angewendet als Draht oder durch Imprägnieren von Bimsstein oder anderen porösen Körpern mit

Platinchlorid und Erhitzen), oder der Oxyde von Eisen, Kupfer, Chrom und Mangan, die in kleine Stücke zerbrochen und bei Rotglut erhalten werden.

Schmersahl und Bouck (Engl. Pat. 183, 1855) verwenden für denselben Zweck glühende Röhren, gefüllt mit Asbest oder einem Gemisch von Kupferoxyd und Chromoxyd, Platin oder Draht als Folie, präpariertem Bimsstein, Koks, tierischer oder Holzkohle und anderen porösen Substanzen, welche eine große Oberfläche darbieten. Die schwefligsauren Gase werden zuerst durch Wasser geleitet, ehe sie mit Luft verbunden werden.

Als Katalysator für die Bildung von SO_3 aus $SO_2 + O$ wird auch Kieselsäure in Form von Quarz u. dgl. angeführt. Doch passen die dafür angeblich genommenen englischen Patente nicht auf diesen Fall. Dasjenige von Petrie (Engl. Pat. 2095, 1856 [1]) betrifft die Anwendung von mit Kieseln gefüllten Türmen, durch die das Gemenge von SO_2 und Luft, heiß wie es aus den Öfen kommt, hindurchstreichen soll. Aber diese Türme, deren Konstruktion ganz ausführlich beschrieben wird, sollten mit Wasser oder Salpetersäure u. dgl. berieselt werden, und dienten also selbstverständlich durchaus nicht als „Kontakt"-Apparate für katalytische Zwecke, sondern als gewöhnliche Rieseltürme.

Unserem Gegenstande näher kommend, aber doch kaum ganz angehörig ist ein Patent von W. Hunt, Engl. Pat. 1919, 1853. Dieser schaltet zwischen die Kiesöfen und die Bleikammern eine Kammer oder einen Kanal ein, den man mit Kieseln, Bimsstein oder anderem feuerfesten Material füllen kann, und der durch die Hitze der Röstgase oder durch eine äußere Feuerung fast rotglühend gemacht wird. Hierdurch „wird ein Teil des schwefligsauren Gases veranlaßt, Sauerstoff aus der Luft leichter aufzunehmen, als wenn die Gase verhältnismäßig kalt sind und wird in Schwefelsäure umgewandelt, die mit etwas schwefliger Säure in die Bleikammer oder den später zu beschreibenden Kondensationsturm fortgeführt und dort kondensiert wird". Dieser Kondensationsturm wird, wie sich weiterhin aus der Patentbeschreibung ergibt, mit Nitrose („nitro-sulphuric acid") berieselt und soll also nur an Stelle einer Bleikammer funktionieren. Hunt spricht nirgends von etwas der Katalyse ähnlichem, sondern will nur die Verbindung von SO_2 und O durch Erhitzung beschleunigen. Damit soll ja nicht in Abrede gestellt werden, daß die Kieselsäure oder der Bimsstein in der Hitze wirklich eine schwache katalytische Wirkung haben können.

Das von Knietsch angeführte Patent von „Hundt" vom 16. Februar 1854 ist dasselbe, wie das eben erwähnte (das hier gegebene Datum ist dasjenige der vollständigen Beschreibung).

Plattner [2]) versuchte Hunts Vorschlag auf der Muldenerhütte bei Freiberg in der Art auszuführen, daß zur Erhaltung des als Umwandelungsagens dienenden Quarzes kein Brennmaterial gebraucht wird. Er brachte in dem Röstofen oder Stadel zwei senkrechte Schächte an, die mit Stücken von Quarz oder Kieselschiefer gefüllt waren, und ließ die Röstgase durch diese Schächte hindurchstreichen. Die von ihm angeführten Analysen der Gase waren durch Absaugen von Proben durch Kalilauge angestellt worden und

[1]) Pierron (Chem. Ind. 1900, S. 383) sagt, daß Petrie im Jahre 1852 gefunden habe, daß Quarz bei 300° als Kontaktsubstanz wirksam sei. Damit kann nur das Patent Nr. 590, 1852 gemeint sein, das äußerst undeutlich in diesem Punkte gehalten ist. — [2]) „Die metallurgischen Röstprozesse", Freiberg 1856, S. 334 ff.

mußten daher ganz unrichtige Zahlen ergeben, weil in der alkalischen Lösung das Sulfit durch den überschüssigen Sauerstoff schnell oxydiert wird; aber obwohl er auf Grund dieser Analysen annahm, daß eine große Menge SO_2 sich zu SO_3 oxydierte (in einem Falle 30 : 1!) und sagt, es sollten weitere Versuche angestellt werden, so hat man von diesen nie mehr etwas gehört und man darf wohl annehmen, daß sich in Wirklichkeit die Bildung von SO_3 als viel zu unbedeutend für irgend eine praktische Verwertung herausgestellt hat.

Cl. Winkler erwähnt in seiner unten anzuführenden Abhandlung, daß Reich in einer Broschüre über die Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauches in den Freiberger Hütten Versuche in ähnlicher Richtung wie die von Plattner beschreibe, aber daß die Wirkung viel zu langsam für praktische Verwertung gewesen sei. Da Reich vermutlich dieselbe unrichtige Analysenmethode wie früher Plattner anwendete, so dürfen wir sagen, daß wirklich gar nichts Sicheres über Kontaktwirkung von Kieselsäure bekannt ist, ausgenommen, daß sie jedenfalls für den vorliegenden Zweck durchaus unzureichend ist.

Henry Deacon, der Erfinder des bekannten, seinen Namen tragenden Chlordarstellungsverfahrens, das auf die katalytische Wirkung von Kupfersalzen begründet ist, versuchte diese Wirkung auch zur Darstellung von wasserfreier oder gewöhnlicher Schwefelsäure zu verwenden (Engl. Pat. 753 und 1682, beide von 1871). Augenscheinlich waren seine Versuche nicht von Erfolg gekrönt, obwohl seine eigene Energie, gepaart mit der äußerst wertvollen Mitarbeit von Ferdinand Hurter, gewiß über irgend welche zufällige Schwierigkeiten triumphiert haben würde. Aber er machte zwei sehr interessante und bis heutigentags sehr wichtige Beobachtungen, nämlich, daß man eine allzu plötzliche Abkühlung der Gase nach dem Austritt aus dem Kontaktapparate vermeiden solle, und daß die Reaktion günstiger von statten geht, wenn man einen Überschuß von Luft oder Sauerstoff anwendet. Allerdings ist die von ihm in bezug auf die für den Kontaktprozeß günstigste Temperatur gegebene Anweisung unbestimmt, um damit viel anzufangen, nämlich: „zwischen dem Punkte, wo Kupfersulfat anfängt, sich in einem Luftstrome zu zersetzen, und etwa dem Punkte, wo Zinn schmilzt“. Ein anderes Patent von ihm (Nr. 1908, von 1871) beschreibt, wie man Kiesofengas, gemischt mit heißer Luft, durch ein erhitztes Gefäß leiten soll, das mit Kupfervitriol getränkte Stücke von gebranntem Ton enthält; die gebildeten, SO_3-haltigen Gase sollen mit mehr Luft oder Sauerstoff gemischt werden und sollen auf NaCl oder KCl wirken, um die Sulfate der Alkalien und freies Chlor zu erzeugen.

Anwendung der Katalyse für rauchende Schwefelsäure. Bis zu der Epoche, die wir in unserem geschichtlichen Überblicke jetzt erreicht haben, hatten fast alle Versuche zur Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Kontaktverfahren auf die Beseitigung des gewöhnlichen Bleikammerprozesses hingezielt, insbesondere um die bedeutenden Anlagekosten und auch die Kosten des Salpeters zu ersparen, die damals ja ungleich mehr als heute betrugen, teils weil man keine oder doch ganz ungenügende Wiedergewinnungsapparate für die Stickstoffsäuren hatte, teils weil der Preis des Salpeters damals viel höher war. Allerdings reden, wie wir gesehen haben, verschiedene Erfinder auch von rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure, aber nur Piria, der augenscheinlich nur an Laboratoriumsarbeit dachte,

stellt diese in den Vordergrund. Alle Anderen dachten wesentlich nur an gewöhnliche Schwefelsäure, aus dem einfachen Grunde, weil damals gar kein Markt für Verkauf von großen Mengen rauchender Schwefelsäure war, und der verhältnismäßig geringe Bedarf an dieser durch die böhmischen Werke leicht gedeckt werden konnte, und zwar zu so billigem Preise, daß eine Konkurrenz damit den damals noch in den Kinderschuhen stehenden Kontaktprozessen kaum möglich gewesen wäre.

Gerade aus diesem Grunde bemühten sich die Erfinder nicht besonders bei ihren Versuchen, die Feuchtigkeit auszuschließen, ja sie führten manchmal sogar absichtlich Wasser oder Dampf zu; gerade dieser Umstand aber bewirkte, daß die Katalyse nur langsam und unvollständig vor sich ging, da Feuchtigkeit (wenigstens über einen gewissen, äußerst geringen Grad davon) für die meisten der in Rede stehenden Reaktionen ein „Gift“ zu sein scheint. Auch hatte man damals, und noch lange nachher, keinen genügenden Begriff davon, wie wichtig die vollständige Entfernung des Flugstaubes und anderer Verunreinigungen für diese Verfahren, namentlich bei Anwendung von Platin, ist. Die ersten öffentlichen Mitteilungen hierüber erfolgten erst 1898 durch die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Auch war die Entwickelung der Konstruktionskunst für chemische Zwecke damals nicht genügend fortgeschritten, um es dem Fabrikanten zu gestatten, die im Laboratorium gewonnenen Ergebnisse so leicht wie heute ins Große zu übertragen. Wir brauchen uns wahrlich nicht über die Länge der Zeit zu verwundern, die seit der Erfindung von Phillips bis zur wirklichen Einführung der Kontaktverfahren in die Praxis verflossen ist, wenn wir daran denken, daß die praktische Durcharbeitung des Ammoniaksodaverfahrens nicht viel weniger Zeit erfordert hat.

Der erste der oben erwähnten Gründe für die langsame Ausbreitung der Kontaktverfahren, das Fehlen von Absatz für große Mengen von rauchender Schwefelsäure, fiel dahin, als die Fabrikation des (im Dezember 1868 von Graebe und Liebermann entdeckten) synthetischen Alizarins um 1872 eine technische Wirklichkeit wurde. Diesem schlossen sich bald andere künstliche Farbstoffe an, welche ebenfalls als Zwischenstadien die Darstellung von Sulfonsäuren erheischten, die nur vermittelst rauchender Schwefelsäure möglich war. Die Nachfrage nach diesem Artikel stieg so sehr, daß die auf Verarbeitung von Vitriolschiefer begründeten böhmischen Werke, die alle in der Firma J. D. Starck konzentriert waren, ihr bald kaum genügen konnten, und das selbstverständliche Steigen des Preises machte die Lage für die Teerfarbenfabrikanten noch schwieriger. Sicherlich richtete damals so mancher Chemiker sein Augenmerk auf die Darstellung von rauchender Schwefelsäure an anderen Orten und nach anderen Methoden, entweder in der Richtung einer Durchführung des böhmischen Verfahrens mit einem anderen und günstigeren Ausgangsmateriale als dem Pilsener Schiefer, oder in der Richtung der Entwickelung irgend eines der seit Phillips Zeit bekannten Kontaktverfahren.

Wir haben uns schon S. 1244 ff. mit den nach der ersten Richtung angestellten, sämtlich auf die Länge erfolglosen Verfahren beschäftigt, und wenden uns nun zu der zweiten Klasse von Verfahren. Es muß hier gesagt werden, daß in der Tat hierzu der Grund schon sehr früh gelegt worden ist. Seit der Zeit von Phillips und Wöhler ist zwar eine Menge von neuen

Kontaktsubstanzen aufgefunden worden, aber, soweit man bei der großen Geheimhaltung gerade auf diesem Gebiete beurteilen kann, keine derselben in der Großpraxis, unter Verdrängung von Platin und Eisenoxyd, zur Einführung gekommen. Nach den Angaben der eben genannten konnte man wirklich schon Schwefelsäureanhydrid machen; alle weiteren Erfindungen beziehen sich nur auf Verbesserungen in einzelnen Punkten, die freilich von außerordentlich großer Wichtigkeit für die Praxis waren, wie z. B. die von Knietsch gewonnene Erkenntnis, daß Arsen ein Kontaktgift für das Platin ist, und überhaupt die Gase absolut frei von allen schädlichen Substanzen sein müssen, sowie diejenige, daß die Reaktionswärme schädlich ist und abgeführt werden muß.

Merkwürdigerweise hat sich gerade der nun zu erwähnende Vorschlag, der an jenem Wendepunkte (1875) das größte Aufsehen erregte, der den Mißerfolg der früheren Erfinder zu erklären und eine Epoche erfolgreicherer Arbeiten einzuleiten schien, und der tatsächlich zur ersten Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid auf diesem Wege führte, nämlich der Ausschluß eines Überschusses sowohl von Sauerstoff wie von indifferenten Gasen, als ein Schritt nach falscher Richtung erwiesen, der aber indirekt doch sehr großen Nutzen gestiftet hat, indem er den Beteiligten frischen Mut zur Verfolgung ihrer Aufgabe einflößte, und jedenfalls dahin führte, daß von nun an rauchende Schwefelsäure, auf synthetischem Wege bereitet, wirklich in den Handel kam.

Man ist daher allseitig darüber einig, daß die Veröffentlichung des Aufsatzes von Clemens Winkler im Oktoberheft von Dingl. Journ. 1875, **218**, 128 ff., eine neue Epoche in der Geschichte der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure, und darüber hinaus (obwohl damals niemand davon träumte) in der Fabrikation der gewöhnlichen Schwefelsäure eröffnet hat. Es ist kaum nötig zu sagen, daß die Sache „in der Luft lag", und daß die Einführung der Kontaktverfahren in die Praxis von irgend welcher Seite nur eine Frage der Zeit war. Am besten erhellt dies daraus, daß fast zu der gleichen Zeit, wo Winkler sein Manuskript an Dingler einsandte, W. S. Squire seine Anmeldung auf ein englisches Patent einreichte (Nr. 3278, vom 18. Sept. 1875), publiziert sechs Monate später. Diese (von Squire mit R. Messel gemachte) Erfindung verkörpert sonderbarerweise genau denselben (jetzt als irrig erkannten) Gedanken über die beste Zusammensetzung der Gase für das Kontaktverfahren und über die Herstellung des entsprechenden Gasgemisches durch Zersetzung von Schwefelsäure in starker Glühhitze.

Außer den Patentschriften ist über Squire und Messels Verfahren in der früheren technischen Literatur nichts zu finden. Zwar hielten sie darüber einen Vortrag in der Londoner chemischen Gesellschaft (am 20. April 1876), der aber in deren Verhandlungen gar nicht abgedruckt ist; ich habe indessen durch Herrn Dr. Messel das Manuskript davon erhalten. Es sei hieraus, da ja das Ganze jetzt nur historisches Interesse hat, nur folgendes mitgeteilt. Die Erfinder kamen auf den Gedanken von Versuchen über katalytische Darstellung von rauchender Schwefelsäure infolge von deren starkem Preisaufschlag, und versuchten zuerst die Wirkung von platinisiertem Bimsstein (hergestellt durch Tränken von Bimsstein mit Lösung von Platinchlorid, dann mit Ammoniumchlorid und Erhitzen) bei dunkler Rotglut auf ein Gemisch von Dämpfen von brennendem Schwefel, oder von aus Kupfer und Schwefelsäure erzeugtem Schwefeldioxyd mit gerade genügend Luft, um das

Schwefeldioxyd zu oxydieren. Dicke Wolken von Schwefeltrioxyd zeigten sich sofort, aber konnten nicht gut verdichtet werden. Dies gelang jedoch, als man ein Gemisch von reinem SO_2 und O im richtigen Verhältnisse über Platinschwamm leitete. „Sämtliches oder fast alles Schwefeldioxyd“ wurde oxydiert, und in Abwesenheit aller fremden Gase erfolgte die Verdichtung zu flüssigem Schwefeltrioxyd „außerordentlich vollständig“. Der nächste Schritt war die Herstellung eines Gemisches von SO_2 und O im großen, und die Erfinder dachten sofort (wie gleichzeitig Winkler) an Devilles damals berühmtes Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Schwefelsäure auf sehr hohe Temperatur. Sie brachten starke Schwefelsäure in einer kleinen Platinblase zum Kochen, ließen die Dämpfe durch ein fast weißglühendes Platinrohr streichen, kühlten und trockneten die herauskommenden Dämpfe und Gase und ließen sie durch ein zweites, mit Platinbimsstein beschicktes, bei Dunkelrotglut gehaltenes Rohr treten. So erhielten sie fast 70 Tle. SO_3 aus 100 Tln. starker Schwefelsäure. Sie versuchten als Kontaktsubstanz auch Wöhler und Mahlas Gemisch von Chromoxyd und Kupferoxyd (s. o. S. 1260), das sie mit Asbest in Pillenform brachten und glühten, blieben aber für die Ausführung im großen bei Platinschwamm stehen. Im April 1876, als ihr Vortrag gehalten wurde, war ihr für Herstellung mehrerer Tons bestimmter Apparat in der Fabrik zu Silvertown bei London schon fast fertig für den Betrieb. Schließlich erwähnen sie, daß der Verlust an Wirksamkeit des Katalysators von der Anhäufung von Verunreinigungen, vor allem Flugstaub, herstamme, die bei ihrem, dem Devilleschen nachgebildeten Verfahren der Herstellung des Gemisches von SO_2 und O aus starker Schwefelsäure nicht in Frage kommen konnte. (Daß nicht der Flugstaub im allgemeinen, sondern das Arsen usw. im besonderen als „Kontaktgifte“ wirkt, ist erst 1898 durch die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik bekannt geworden.)

Die oben erwähnte Abhandlung Winklers beschäftigt sich zunächst mit den Unvollkommenheiten des böhmischen Verfahrens und den Versuchen, dieses dadurch allgemeiner zugänglich zu machen, daß man das rückständige Eisenoxyd durch Schwefelsäure in Ferrisulfat zurückverwandelte — Vorschläge, welche die wichtigeren Einwürfe gegen jenes Verfahren nicht aus dem Wege räumen. Er kommt dann zu den Versuchen über die Synthese von SO_3 aus SO_2 und O durch Kontaktsubstanzen, unter denen feinverteiltes Platin die wirksamste ist. Das Platin sollte auf eine möglichst große Oberfläche verteilt werden, wofür sich der Asbest am besten eignet. [Wie wir sehen, beansprucht Winkler gar nicht den Platinasbest zuerst vorgeschlagen zu haben; vgl. Jullions, Petries und Thornthwaites frühere Vorschläge, S. 1258.] Bimsstein oder poröser Porzellanton seien weit weniger wirksam als Asbest [vgl. unten Winklers spätere, dem entgegenstehende Erfahrungen]. Die Wirkung des erhitzten Platinasbestes sei jedoch eine sehr verschiedene, je nach dem Verdünnungszustande der Gase. Aus einem Gemische von reinem SO_2 und reinem O wurden 73,3 Proz. des SO_2 in SO_3 übergeführt, aus einem Gemisch von reinem SO_2 und Luft nur 47,4 Proz. und aus einem Gase mit 4 Vol.-Proz. SO_2, erhalten durch Verbrennung von Schwefel in einem Luftstrome, nur 11,5 Proz. Hieraus schließt Winkler: „Es vermindert sich also die Wirkung des platinierten Asbestes, und vermutlich auch diejenige aller übrigen Kontaktsubstanzen, in dem Maße, in dem die Verdünnung der

schwefligen Säure durch andere indifferente Gase zunimmt, als welche auch überschüssiger Sauerstoff oder schweflige Säure selbst über das stöchiometrische Verhältnis von SO_2 zu O hinaus wirken muß." Man solle also die beiden Gase in stöchiometrischem Verhältnisse anwenden, wo man dann eine fast quantitative Umsetzung erleiden könne. [Dies widerspricht dem damals freilich so gut wie unbekannten oder doch unbeachteten Massenwirkungsgesetze, und war auch schon früher von Deacon als irrig erkannt worden; s. oben. Wir werden sehen, daß Winkler selbst diesen auch von Squire und Messel begangenen Irrtum später erkannt hat, lange, ehe öffentlicher Widerspruch dagegen erhoben war.]

Um nun ein derartig richtig zusammengesetztes Gemisch von reinem SO_2 und O zu bekommen, soll man, wie Winkler vorschlug, die bekannte Tatsache benutzen, daß gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure durch starke Erhitzung in SO_2, O und Wasserdampf zerfällt; der letztere läßt sich durch Abkühlung und Trocknen mit starker Schwefelsäure vollständig entfernen, worauf man das zurückbleibende trockene Gemisch von SO_2 und O über „zum gelinden Rotglühen" erhitzten Platinasbest leiten soll. Bei einem Laboratoriumsversuche wurden auf diesem Wege 93 Proz. der konzentrierten Schwefelsäure zersetzt und 78,4 Proz. der entstehenden Mischung von $SO_2 + O$ (oder 73,7 Proz. von der gesamten angewendeten Säure) in SO_3 übergeführt. Hierauf gründet Winkler nun Vorschläge zur Durchführung des Verfahrens im großen Maßstabe, die wir übergehen können, da das Verfahren der Zersetzung von konzentrierter Schwefelsäure, wenn auch technisch durchführbar, sich doch als unvorteilhaft gezeigt hat, was vermutlich gerade von Winkler selbst zuerst erkannt worden ist (s. unten). Eine Verringerung der Kontaktwirkung, wie man sie mit der Zeit befürchtet habe, könne nur durch Asche, Staub, Ruß u. dgl. eintreten; auch ließe sich das Platin, wenn es einmal nötig werden sollte, einfach und billig ausziehen und wieder auf neuen Asbest übertragen. Etwas später[1]) verteidigte Winkler seinen Vorschlag noch gegen den Einwurf von Debray, daß die Zerlegung von Schwefelsäure eine zu hohe Temperatur erfordere und die Gefäße dabei zu wenig haltbar seien, gleichviel ob sie aus Metall oder Ton bestehen. Er muß sich aber, wie wir aus seiner eigenen Darstellung weiter unten sehen werden, doch bald überzeugt haben, daß Debrays Einwurf nur zu sehr begründet war.

Die von Winkler beobachtete Ausbeute an SO_3 und SO_2 erschien damals, wo man nur an die Darstellung der verhältnismäßig enorm teuren rauchenden Schwefelsäure dachte, recht gut und geradezu anspornend zum Vorgehen auf diesem Wege. Heute würde freilich ein Ausbringen von etwa 75 Proz. nicht mehr lohnend selbst für rauchende Säure sein. Aber im Jahre 1875 lagen die Verhältnisse doch ganz anders!

Die Veröffentlichung von Winklers Abhandlung wirkte auf die technisch-chemische Welt wie der Stab des Zauberers auf eine gebannte Geisterwelt. Das Mißgeschick, das bis dahin immer auf der Synthese von Schwefeltrioxyd durch Katalyse geruht hatte, schien gebrochen zu sein; das alle früheren Fehlschläge erklärende, erlösende Wort schien gesprochen zu sein, nämlich, daß man reines Schwefeldioxyd und reinen Sauerstoff in der stöchiometrischen Menge anwenden müsse, ohne Überschuß eines oder des anderen dieser Gase oder

[1]) Dingl. polyt. Journ. **223**, 409 (1877).

eines indifferenten Gases, und obwohl die zur Erreichung dieses Zweckes angewendete Methode der Spaltung von konzentrierter Schwefelsäure durch Hitze naturgemäß für die Fabrikation gewöhnlicher Schwefelsäure nicht in Frage kommen konnte, so konnte doch die Hoffnung entstehen, auf diesem Wege das Monopol der böhmischen Fabriken für rauchende Schwefelsäure zu brechen, was dann auch, wie wir sehen werden, wirklich eintrat.

In England allerdings schaffte das Patent von Squire (S. 1264) ein Monopol für eine einzige Firma; aber in Deutschland war der Weg frei, da das deutsche Patentgesetz erst im darauf folgenden Jahre ins Leben trat und Winkler auch keine Patente in den deutschen Einzelstaaten genommen hatte. Eine Menge von Chemikern warf sich auf dieses vielversprechende Gebiet gerade in Deutschland, wo die aufblühende Teerfarbenindustrie das Bedürfnis dazu am meisten fühlbar machte. Es ist eine eigentümliche Wahrnehmung, daß gerade das Fehlen eines Patentschutzes für Winklers Verfahren, während es einerseits die Versuche anderer Chemiker anspornte, in anderer Hinsicht schädlich wirkte. Gerade weil kein Patent im Wege war, entstand in Deutschland eine ganze Anzahl von Fabriken zur Ausführung von Winklers Verfahren, und man bestrebte sich allgemein, die technischen Schwierigkeiten zu überwinden, die bei der Zersetzung von Schwefelsäure in SO_2, O und H_2O durch die sehr hohe dafür erforderliche Temperatur und die enorme Zerstörung der Apparatur verursacht wurden. Viel Zeit, Arbeit und Geld wurde herausgeworfen, ehe man erkannte, daß dieser Teil des Verfahrens für praktische Zwecke zu schwierig und kostspielig sei, und daß es schlimmer als unnötig war, auf die Herstellung eines Gemisches von gerade 1 Vol. O_2 auf 2 Vol. SO_2 hinzuarbeiten. Wären die anderen Chemiker durch das Bestehen eines Patentes für Winklers Verfahren von 1875 gezwungen gewesen, ihre Anstrengungen auf einen anderen Weg zu richten, so würden diese viel früher mit Erfolg gekrönt worden sein. Wenn aber Ostwald[1]) sagt, jeder mit Guldberg und Waages Massenwirkungsgesetz vertraute Chemiker hätte aus der Reaktionsgleichung schon vor einem Vierteljahrhundert den richtigen Weg ablesen können, während die Technik erst unzählige Versuche nach falschen Prinzipien gemacht habe, so muß man doch für Winkler und die ihm folgenden Techniker anführen, daß nicht nur 1875, sondern noch sehr viel später auch die wissenschaftlichen Chemiker jenes Gesetz bei ihren Überlegungen kaum je beachtet haben. Winklers Abhandlung erregte notorisch damals ganz ebenso viel Aufsehen in wissenschaftlichen, wie in technischen Kreisen. Vermutlich hat jeder Professor der Chemie seither in seinen Vorlesungen davon gesprochen und die meisten derselben werden den Winklerschen Versuch in Vorlesungen vorgeführt haben. Warum hat sich aber keiner dieser Professoren ein Vierteljahrhundert lang je gegen Winklers Darstellung als dem obigen Gesetze widersprechend geäußert, und die Techniker in so wünschenswerter Weise belehrt? Warum ist der erste öffentliche Widerspruch erst durch den Vortrag von Knietsch Ende 1901 geschehen? Wie kann man Winkler tadeln, daß er 1875 einen Fehler beging, den jeder der unzähligen Professoren der Chemie begangen hat, die seine Arbeit ohne Widerspruch zitierten, wie sie es alle viele Jahre lang getan haben? Mit allem Rechte betont Brode[2]), daß die Gültigkeit der aus dem Massenwirkungs-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 154 (1902). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1086.

gesetze usw. sich ergebenden Folgerungen für den Prozeß der Anhydriddarstellung erst von Knietsch an diesem Prozesse selbst erkannt worden ist und erst seit der Veröffentlichung des Vortrages von Knietsch allgemein anerkannt wird.

Ungerecht in jeder Hinsicht ist daher auch eine Bemerkung von Wegscheider in Österr. Chem.-Ztg. 1902, S. 506, die Badische Anilin- und Sodafabrik hätte unter Berücksichtigung der physikalischen Chemie rascher zu ihren Resultaten kommen können. Auch hier wird vergessen, daß die physikalische Chemie im heutigen Sinne noch in den Kinderschuhen steckte, als Knietsch seine mühevollen und langwierigen Versuche begann, die gerade erst viele der Grundlagen für jenen Teil der physikalischen Chemie gelegt haben. Alle diese Dinge heute, post festum, als selbstverständlich und rechnerisch ableitbar hinzustellen, ist einfach widersinnig, wenn es auf jene Zeit übertragen wird, wo, wie in so vielen anderen Fällen, die praktische Erfahrung der wissenschaftlichen Erkenntnis vorausgeeilt war. Mit der „rechnerischen Ableitung" technischer Prozesse würden von solchen Gelehrten, die nicht in enger Fühlung mit der Praxis stehen, wohl noch mehr Schnitzer gemacht werden, als dies (wie mehrfach in diesem Werke betont) auch solchen begegnet ist, die in dieser Beziehung günstiger gestellt waren. Noch heute findet man z. B. vielfach die Wirkung eines höheren Druckes als günstig für den Kontaktprozeß hingestellt, während Knietsch (vgl. seinen Vortrag S. 4084) schon vor vielen Jahren aus der Praxis das Gegenteil erkannt hatte.

Es ist übrigens bei der Beurteilung des von Winkler 1875 veröffentlichten Verfahrens nicht zu übersehen, daß seine Annahme, wonach indifferente Gase für die Kontaktwirkung schädlich sind, durchaus im Sinne der heute gültigen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes liegt. Sein einziger Irrtum war der, daß er auch den überschüssigen Sauerstoff als zur Reaktion nicht notwendig und deshalb als indifferent ansah. Das war gewiß ein verzeihlicher Irrtum, wie schon daraus hervorgeht, daß ihm fast ein Vierteljahrhundert lang meines Wissens nicht widersprochen worden ist. Übrigens sei daran erinnert, daß nach Bodenstein[1]) bei der Knallgaskatalyse überschüssiger Sauerstoff den Reaktionsverlauf nicht beschleunigt, sondern verlangsamt, was auch mit den Lehren des Massenwirkungsgesetzes nicht ohne weiteres zu vereinigen ist; jedenfalls zeigt es, daß man hier nicht hochmütig absprechen darf.

Um die Zeit seines Entstehens war entschieden trotz seiner Schattenseiten, d. h. der schwierigen und teuren Zersetzung der Schwefelsäure durch Hitze und der unvollständigen Umsetzung des Gemenges von $SO_2 + O$ in SO_3, das Winklersche Verfahren augenscheinlich noch sehr rentabel[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 689. — [2]) Als „Winklersches Verfahren" sollte man nicht, wie das früher oft geschah, das Platinkontaktverfahren überhaupt bezeichnen, das doch 44 Jahre vor Winkler von Phillips erfunden und veröffentlicht, und seitdem so vielfach von anderen versucht und bearbeitet worden ist. In der Öffentlichkeit kannte man bis 1900 von Winklers Arbeiten nur diejenige Gestalt des Kontaktverfahrens, die er 1875 vorgeschlagen hatte, wobei man also von konzentrierter Schwefelsäure ausgeht, die nach Deville und Debrays Verfahren durch Hitze in SO_2, O und H_2O gespalten wird. Die späteren Arbeiten Winklers sind vor 1900 überhaupt öffentlich gar nicht erwähnt worden; sie waren auch privatim nur im engsten Kreise bekannt und wurden erst durch die in der vorigen Auflage dieses Werkss gemachten authentischen Mitteilungen näher bekannt gegeben.

Der Preis der rauchenden Schwefelsäure betrug 1877 und etwas später 2,50 ℳ pro Kilogramm wirkliches SO_3, also z. B. 100 ℳ pro 100 kg 40 proz. Oleum, wobei jedenfalls mehrere hundert Prozent verdient wurden. Das erste 1877 im großen in den Handel kommende Oleum (außer dem in London gemachten) aus anderer Quelle als den böhmischen Fabriken wurde allerdings nicht durch ein Kontaktverfahren, sondern durch die Bisulfatmethode von Dr. Ad. Clemm erzeugt (vgl. S. 1250) und ist als die erste, das Starcksche Monopol durchbrechende, Fabrikation anzusehen. Bald aber folgte Dr. Emil Jacob in Kreuznach, der zuerst nach der Winklerschen Methode im großen Maßstabe arbeitete, und später zur Verwendung von Rohschwefelröstgasen überging (s. unten).

Über die Entwickelung des Winklerschen Verfahrens in Freiberg selbst von 1877 an vergleiche man den weiter unten folgenden authentischen Bericht des Erfinders.

Von Herrn Dr. Emil Jacob in Kreuznach sind mir folgende, durch Originalbriefe belegte Angaben über seine Tätigkeit im Gebiete der Anhydridfabrikation gemacht worden. Die ersten Versuche im kleinen wurden natürlich früher gemacht, aber die ersten großen Verkäufe von 45 proz. Anhydrid (nach Höchst) fanden gegen Ende 1879 statt. Damals und noch einige Jahre später arbeitete Jacob nach dem Winklerschen Verfahren. 1880 betrug die Ausbeute an 43 proz. Oleum 61,9 Proz. von der angewendeten 66 grädigen Schwefelsäure, 1882 jedoch schon 70,4 Proz. Die wirklichen Kosten waren damals (was heute noch interessieren wird) für viermonatlichen Betrieb (1. Januar bis 1. Mai 1882):

258 408 kg 66grädiger Säure	22 988 ℳ
32 Waggons Kohlen zu 125 ℳ	4 000 „
Arbeitslohn	3 600 „
Reparaturen, Ersatzstücke usw.	2 800 „
10 Proz. Amortisation der Anlagekosten von 24 000 ℳ	800 „
	34 188 ℳ

(Verpackung ist hier nicht inbegriffen.)

Verkaufswert der damit erzielten 181 990 kg 43 proz. Oleum 67 340 ℳ, dazu etwa 43 000 kg Abfallsäure von 27° Bé.

Am 17. August 1882 verkaufte Jacob sein Verfahren an die Farbwerke Höchst, wo es sofort zur Ausführung kam. 1886 ging er selbst von dem Winklerschen Verfahren ab und zur Verwendung von Schwefelkiesgasen über, die 1887 gegen diejenige von Rohschwefelgasen vertauscht wurde, weil dies bessere Resultate gab und die Fabrikation damit sehr lohnend war.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat nach deren direkten Mitteilungen neben dem Winklerschen Schwefelsäurezersetzungsverfahren schon seit 1881 Versuche zur direkten Verwendung von Röstgas gemacht. Ihre Fabrikation geschah bald in solchem Maßstabe, daß die anderen Oleumproduzenten es sehr stark spürten (s. unten). Sie arbeitete zuerst nach dem Winklerschen Verfahren von 1875, also durch Zersetzung von englischer Schwefelsäure, ging später zu demjenigen von Schroeder und Haenisch über (D. R.-P. Nr. 42 215, s. unten), wie wir aus den Mitteilungen von Dr. Schroeder ersehen werden, und arbeitete dann die direkte Umwandlung der Pyritröstgase durch Platinasbest aus, wie es der Vortrag von Knietsch beschreibt.

Auch von seiten der anderen (englischen) Erfinder der hier als „Winklersches Verfahren von 1875“ bezeichneten Methode wurde deren Ausführung nicht nur in ihrer eigenen Fabrik, sondern auch anderweitig eingeleitet. Nach gefälliger Auskunft des Herrn Ch. Meunier-Dollfuß schloß die Chemische Fabrik Thann im September 1878 mit der Firma Chapman, Messel u. Co. einen Vertrag über Erwerbung des von Squire 1875 und später patentierten Verfahrens, das auf der Zersetzung von Schwefelsäure durch Hitze beruht, und damals zu Silvertown bei London in praktischer Ausführung stand. Während aber die Vorstudien über die Installation jenes Verfahrens in Thann noch im Gange waren, schlug Squire, der inzwischen aus der obigen Firma ausgetreten war, Herrn Scheurer-Kestner direkt ein ganz anderes, von ihm erfundenes Verfahren vor, das dem früheren und bis dahin in Silvertown ausgeübten weit überlegen sei. Im Einvernehmen mit der Londoner Firma wurde nun beschlossen, dieses neue Verfahren zu Thann zu studieren und so bald als möglich einzuführen. Die Studien begannen im April 1879 und führten nach allmählicher Überwindung großer praktischer Schwierigkeiten zu einer ebenso befriedigenden, wie eleganten Lösung. Das Schwefeldioxyd wurde für diesen Zweck durch Verbrennen von sizilianischem Schwefel erzeugt; es wurde in einer Kolonne mit Wasserzirkulation unter einem Drucke von vier Atmosphären zur Verdichtung gebracht, durch Wasserdampf aus der Lösung im vollständig reinen Zustande ausgetrieben, mit der theoretisch notwendigen Menge von Luft gemengt und durch mit Platinasbest beschickte Kontaktöfen hindurchgeleitet. Das gebildete Schwefeltrioxyd wurde durch konzentrierte Schwefelsäure in Rieseltürmen zurückgehalten und lieferte ein Oleum von 40 Proz. Gehalt an SO_3. Die noch SO_2 enthaltenden Austrittsgase aus dem Absorptionsapparat kehrten in die Fabrikation zurück. Der Umfang der Produktion betrug 1500 kg wasserfreies SO_3 in 24 Stunden und das Ausbringen 90 Proz. der Theorie. Seit Anfang 1881 waren diese Fabrikation und der Verkauf des Oleums im regelmäßigen Gange in Thann, und das Verfahren wurde dann auch von Chapman, Messel u. Co. zu Silvertown eingeführt.

Einer der Ersten, der erkannte, daß die Herstellung des stöchiometrischen Gemisches von genau 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O_2 ohne Beimischung anderer Gase unnötig (und, wie wir jetzt wissen, nicht einmal passend) für den in Rede stehenden Vorgang ist, war eben, wie wir sehen werden, Winkler selbst; aber dies, sowie das von Squire in Thann und Silvertown 1880 bis 1881 eingeführte Verfahren blieb ein tiefes Geheimnis viele Jahre hindurch, bis 1900, und während der ersten Jahre nach 1875 beherrschte jene irrige Annahme über die beste Zusammensetzung der Gase die Bemühungen der meisten Chemiker um die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Außer den schon genannten nahm eine Anzahl von anderen Fabriken Winklers Verfahren von 1875 auf; bald wurde auf diesem Wege hergestellte rauchende Schwefelsäure im großen Maßstabe gemacht; das Monopol der böhmischen Werke war gebrochen und die ganze technische Welt (außer J. D. Starck) schuldet dafür Winkler bleibenden Dank.

Die neu entstandenen Fabriken in Mannheim, Stolberg, Einergraben, Kreuznach, Höchst und Thann vereinigten sich mit der Firma J. D. Starck, die ihr altes Vitriolsteinverfahren beibehielt, zu einer Konvention für Aufrechterhaltung der Preise, die nach einigen Jahren erlosch, als die Konkurrenz anderer Fabriken, vor allem von Ludwigshafen, immer bedeutender wurde.

Aus den hier gegebenen Notizen, insbesondere aus der obigen (hier zum erstenmale an die Öffentlichkeit kommenden) authentischen Darstellung der Entwickelung der Anhydridfabrikation in Thann, zusammengehalten mit dem später wiederzugebenden aktenmäßigen Berichte von Cl. Winkler ersehen wir, daß in jenen Jahren, abgesehen von der Darstellung von Oleum aus Bisulfat durch Ad. Clemm, an den meisten Orten das Platinkontaktverfahren in der durch Winkler 1875 und das Squiresche Patent beschriebenen Form ausgeübt wurde, während gar nichts darüber in die Öffentlichkeit gelangte, daß gerade Winkler (1878) und Squire (1879) selbst, bald darauf auch die Badische Anilin- und Sodafabrik und die Fabrik in Thann auf die Idee kamen, die konzentrierte Schwefelsäure und deren Zersetzung durch Hitze als Ausgangspunkt für die Anhydridfabrikation zu verlassen und zur Verwendung von Röstgasen überzugehen. Ohne Kenntnis hiervon arbeiteten verschiedene andere Fabriken noch mehrere Jahre hindurch nach dem Winklerschen Verfahren von 1875.

Über die gleichzeitig in der Londoner Fabrik von Squire und Messel gemachten Fortschritte wissen wir nichts als durch ihre folgenden Patente; aber nichts hat je über die wirklich in Silvertown in verschiedenen Zeiträumen angewendeten Methoden verlautet; jetzt kann ich wenigstens die obige aus Thann herstammende Notiz darüber beibringen. Jene Fabrik hat notorisch seit 1876 stets rauchende Schwefelsäure hergestellt und die Firma (später Spencer, Chapman und Messel) hat schon vor mehr als 20 Jahren ihr von gewöhnlicher Schwefelsäure ausgehendes, mit dem Winklerschen von 1875 identisches Verfahren als unlohnend aufgegeben und ist zur Verwendung von Kiesofengasen übergegangen. In welcher Weise sie heute arbeitet, ist nicht bekannt.

Die weitere Geschichte der Anhydridfabrikation durch das Kontaktverfahren bis 1898 war früher mit großem Geheimnis umgeben, das nur sehr spärlich durch die inzwischen entnommenen Patente und noch spärlicher durch Notizen über die in verschiedenen Fabriken verwendeten Verfahren erleuchtet wurde. Diese Arbeiten wurden umsomehr geheim gehalten, als man damals so wenig Grundlagen für Entnahme von Patenten finden konnte, nachdem soviel über Kontaktverfahren veröffentlicht worden war. Diese Periode dauerte bis zur Veröffentlichung der ersten Patente der Fabriken in Ludwigshafen, Höchst und Mannheim. Was in der Zwischenzeit geschehen war, weiß man erst jetzt großenteils, erstens durch die Veröffentlichungen von Winkler (1900) und Knietsch (1901), und zweitens durch die besonderen Mitteilungen, die ich schon im obigen und vor allem weiter unten zu geben imstande bin. Zunächst aber wollen wir verfolgen, was sich aus den Patenten und aus einigen wenigen anderen Notizen über die auf Winklers Veröffentlichung folgende Zeit ersehen läßt.

Wie schon gesagt, wurden die ersten Jahre dieser Periode hauptsächlich durch Versuche zur Ausführung von Winklers Verfahren im großen ausgefüllt. Das schließliche Aufgeben desselben wurde verursacht durch die beiden von Debray erwähnten Schwierigkeiten, namentlich die bei der Zersetzung der Schwefelsäure auftretenden. In der letzten Auflage dieses Werkes, S. 900, findet sich die von Majert erhaltene Beschreibung der Art, wie er in seiner (längst eingegangenen) Fabrik das Winklersche Verfahren durchgeführt hatte. Er hatte 1878 ein Franz. Pat. 122130 erhalten.

Angerstein (D. R.-P. Nr. 26 959 vom 14. September 1883) beschreibt einen eigenen Apparat zur Zersetzung der Schwefelsäure, in dem diese von unten eingeführt, in einer flachen Platinschale verdampft und in mit Ziegelbrocken gefüllten Tonröhren zersetzt wird, die von außen durch Generatorgas unter Hochdruck auf sehr hohe Temperatur erhitzt werden.

Squire (D. R.-P. Nr. 4285 vom 3. März 1878) führt konzentrierte Schwefelsäure in Form eines Staubregens, vermittelst eines komprimierten Gasgemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in einen rotglühenden, mit trockenem Dampf gefüllten, mit hohlen Ziegeln ausgesetzten Turm ein. Die Zersetzungsprodukte (Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser) werden in einem horizontalen geschlossenen Kanale durch eine Bleipfanne u. dgl. geleitet, wo sich das Wasser durch Abkühlung kondensiert, während die Wärme der Gase die in der Pfanne befindliche Schwefelsäure konzentriert und von schwefliger Säure befreit. Eine weitere Kondensation findet in Kühlröhren statt, und schließlich werden die Gase in einem Koksturme durch Schwefelsäure getrocknet, die eben in der oben erwähnten Bleipfanne wieder konzentriert und von schwefliger Säure befreit wird. Wenn die Temperatur der Zersetzungskammer zu sehr sinkt, so wird die Operation unterbrochen, die Kammer wieder mit Dampf ausgespült und der Erwärmungsprozeß wiederholt. Das trockene Gasgemisch von SO_2 und O wird in einem besonders erhitzten, mit einem Pyrometer versehenen Apparate zu SO_3 vereinigt, nämlich einer außen aus Gußeisen und innen aus Mauerwerk hergestellten Kammer mit auf- und absteigenden Kanälen, wo es platiniertem Asbest begegnet, indem es zwischen Ziegelsteinen einen langen Weg zurückzulegen hat. Die Anhydriddämpfe werden durch stärkste Schwefelsäure in einem gußeisernen Turme absorbiert, der mit übereinanderstehenden Schalen von eigentümlicher Form ausgesetzt ist.

Die Zersetzung der Schwefelsäure durch Hitze behufs Darstellung eines passenden Gemisches von SO_2 und O wurde später überall aufgegeben, infolge der hohen Kosten und des großen Verschleißes der Apparate. Aber der Gedanke, daß man SO_2 und O in stöchiometrischen Verhältnissen und so wenig wie möglich mit fremden Gasen verdünnt anwenden müsse, blieb noch längere Zeit vorherrschend und führte zu verschiedenen Versuchen, dasselbe Ziel auf einfacherem und billigerem Wege als dem von Winkler in Deutschland und von Squire in England 1875 angegebenen zu erreichen. Von solchen Versuchen sind schon früher folgende an die Öffentlichkeit gekommen; vgl. auch oben S. 1262.

J. Neale (Engl. Pat. 1103 vom 14. März 1876) wollte wasserfreie, einfach bzw. zweifach schwefelsaure Salze von Eisen, Zink, Tonerde oder Natron (vorzugsweise Eisen oder Natron) in tönernen Retorten oder Muffeln erhitzen und das bei ihrer Zersetzung entstehende Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder eine andere Substanz, wie Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd, leiten, welche die Mischung zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen kann. Letzteres sollte dann für sich aufgefangen oder durch Vorlegen von gewöhnlicher Schwefelsäure auf rauchendes Vitriolöl benutzt werden.

Scheurer-Kestner[1]) behauptete, daß beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Tln. wasserfreien Calcium- oder Magnesiumsulfats mit 1 Tl. Eisenoxyd

[1]) Compt. rend. **99**, 876.

auf helle Rotglut sämtliches Schwefelsäureanhydrid ausgetrieben werde, zuerst als solches, später in SO_2 und O zersetzt. Bei einer Mischung von 175 Tln. Gips mit 100 Tln. Flußspat und Eisenoxyd finde die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur (derjenigen des Bunsenbrenners) statt und das SO_3 werde dann nicht zu SO_2 und O dissoziiert.

In der (augenscheinlich auch von Squire, S. 1265, gehegten) Idee, daß die Vereinigung von SO_2 und O durch Berührung mit Platin sehr bedeutend erleichtert werde, wenn beide Gase, oder doch wenigstens eines derselben, in reinem Zustande vorhanden sind, und da reines Schwefeldioxyd, frei von allen fremden Gasen, durch das Verfahren von Schroeder und Haenisch (s. oben) erhalten werden kann, gründeten diese Erfinder hierauf ein entsprechendes Verfahren zur SO_3-Darstellung (D. R.-P. Nr. 42215; Engl. Pat. 9188 von 1887). Ein Gemisch von Schwefeldioxyd mit Luft in bestimmten Verhältnissen wird bei dunkler Rotglut unter Druck über Platinasbest geleitet, wodurch für die Gase eine große Berührungsfläche zugleich mit langer Dauer der Berührung erreicht wird. Der Druck befördert die chemische Reaktion auch dadurch, daß er die aktiven Gasmolekel näher zusammenbringt. Ein Gasgemisch von 25 Proz. SO_2 und 75 Proz. Luft ist für den Vorgang am passendsten; die Mischung der Gase wird gleichzeitig mit ihrer Kompression durch einen Doppelzylinderkompressor bewirkt, dessen beide Zylinder Querschnitte im Verhältnisse von 1 : 3 haben, so daß der eine derselben dreimal soviel Luft, als der andere Schwefligsäureanhydrid pumpt. Die komprimierten Gase treffen in dem Leitungsrohre zusammen, gehen in eine Gaskammer und dann in den Verbindungsapparat. Dieser besteht aus horizontalen, schmiedeeisernen, in einen Ofen eingemauerten Zylindern von ziemlich engem Durchmesser und hinreichend starkwandig, um bei niedriger Rotglut einen Druck von mehreren Atmosphären auszuhalten; sie sind mit auf eigentümlichem Wege dargestelltem, besonders wirksamem Platinasbest gefüllt. Der Druck (meist zwei bis drei Atmosphären) wird durch ein an dem gemeinschaftlichen Austrittsrohre angebrachtes Ventil geregelt. Hier wird das meiste SO_2 in SO_3 umgewandelt, und damit sich das letztere nicht schon in den Röhren oder dem Ventile in fester Form absetze, sind die aus dem Ofen herausragenden Teile von einer bleiernen Dampfschlange umgeben. Sollte trotzdem durch Kristallisation von SO_3 eine Verstopfung eintreten, so hebt der Druck in der Gaskammer ein Ventil, welches nur etwa eine Atmosphäre mehr als das Austrittsventil belastet ist. Aus letzterem gehen die übrigen Gase durch Vorlagen, in denen die SO_3 sich in fester Form absetzt oder durch konzentrierte Schwefelsäure zurückgehalten wird. Die noch vorhandene SO_2 wird von dem Stickstoff durch Wasserabsorption getrennt und wieder verwendet. (Vgl. die weiter unten folgende Mitteilung von Dr. Schroeder an den Verfasser.)

In einer großen Fabrik soll Schwefelsäureanhydrid in folgender Weise dargestellt worden sein. Reines Schwefeldioxyd, wie es außer nach der Schroeder-Haenisch-Methode auch auf den anderen oben beschriebenen Wegen dargestellt werden kann, wird mit der erforderlichen Menge Luft gemengt, das Gemisch in einem Röhrensysteme auf die zur Reaktion erforderliche Temperatur erhitzt und dann in einen Apparat geleitet, der mit niedergeschlagenem Platinschwarz imprägnierte Tonkugeln enthält (ähnlich einem Deacon-Apparat zur Chlordarstellung). Dieser braucht gar nicht erhitzt,

sondern nur möglichst vor Abkühlung geschützt zu werden, da das Gasgemenge ja schon heiß ankommt und durch die Reaktion $SO_2 + O = SO_3$ noch mehr Wärme entwickelt wird.

Sogar der Stickstoff wird vollständig ausgeschlossen, wenn man das Schwefeldioxyd mit reinem Sauerstoff erzeugt. Dies ist zuerst von Messel (Engl. Pat. 186 vom 15. Januar 1878) vorgeschlagen worden. Nach ihm soll man Schwefel mit Sauerstoff verbrennen, der durch Elektrolyse von angesäuertem Wasser mit Hilfe von Dynamomaschinen gewonnen wird. Das entstehende Schwefeldioxyd wird mit so viel Überschuß von Sauerstoff, als zur Oxydation bis SO_3 notwendig ist, in einen Glasbehälter geleitet, und aus diesem werden die Gase bei erhöhter Temperatur über Platinschwamm, platinierten Asbest, Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd geleitet; das entstehende Anhydrid wird für sich aufgefangen oder in Schwefelsäure absorbiert. Durch Anwendung zweier Gasbehälter wird der Prozeß kontinuierlich. Der zu gleicher Zeit entstehende elektrolytische Wasserstoff wird zu Heizzwecken oder mittels Karburierung zu Leuchtzwecken verbraucht.

Dieses Verfahren muß jedenfalls zu teuer gewesen sein, da die elektrolytische Darstellung des Sauerstoffs zu hoch kommt. Als dieses Gas durch die Entwickelung des Brinschen Verfahrens billiger wurde, schlug ich selbst vor (in einem von mir als Mitteilung an Ellice-Clark genommenen Patente, Engl. Pat. 3166, 1888), solchen Sauerstoff in ähnlicher Weise wie oben zu verwenden, derart, daß keine äußere Erhitzung erforderlich wäre und kein Gas irgend welcher Art verloren ginge. Ich gebe hier keine genauere Beschreibung oder Zeichnung meines Apparates, da es sich herausgestellt hat, daß die Beimischung von Stickstoff nicht, wie man früher glaubte, die praktische vollständige Oxydation der SO_2 verhindert, womit der Vorzug des reinen Sauerstoffs vor gewöhnlicher Luft dahinfällt.

Die Aufgabe, Schwefelsäureanhydrid[1]) billig herzustellen, konnte nicht als gelöst betrachtet werden, bis es sich gezeigt hatte, daß man Röstgase von Schwefelbrennern und Kiesöfen oder Blendeöfen für diesen Zweck benutzen könne, und Versuche dazu wurden von Cl. Winkler selbst bald angestellt, nachdem er dazu übergegangen war, sein Verfahren von 1875 im großen durchzuführen. Schon um 1877 schlug er, wie er in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 738 anführt, der Freiberger Hüttenverwaltung die Anwendung von Kiesöfen vor (vgl. auch eine von mir darüber gegebene Notiz ebenda, S. 80), aber dieser Vorschlag, sowie dessen praktische Verfolgung und der schließlich damit erreichte Erfolg blieb ein streng bewahrtes Geheimnis der Werke in Freiberg und Stolberg, worüber später mehr. Ebenso streng geheim wurde Squires Verfahren in Thann und London gehalten (S. 1264).

In seinem Vortrage im Jahre 1900 erwähnt Winkler die großen Schwierigkeiten der Reinigung der Gase von Flugstaub, die man überwinden mußte, um die Wirksamkeit der katalytischen Substanz zu erhalten. Nach seiner Angabe wurden diese Schwierigkeiten von Jacob in Kreuznach durch die Anwendung der Verbrennungsgase von Rohschwefel umgangen (s. oben S. 1269).

Ein in der Literatur nirgends erwähntes französisches Patent von Konr. Lange und Karl Göpner, Nr. 123906, vom 16. April 1878, beansprucht

[1]) Es ist nur von diesem und von rauchender Schwefelsäure die Rede; die Darstellung von gewöhnlicher Schwefelsäure selbst in Konkurrenz mit dem Kammerverfahren ist erst der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen.

als deren Erfindung schlechtweg die Behandlung von Pyritröstgasen, direkt aus den Öfen (von einer Reinigung derselben ist nichts gesagt) durch Pyritabbrände, Platinschwamm oder analoge Körper in auf Rotglut erhitzten Röhren aus emailliertem Graphit (?), Gußeisen u. dgl. Die austretenden Gase sollen gekühlt und daraus Schwefelsäureanhydrid, oder durch mit konzentrierter Schwefelsäure berieselte Türme rauchende Säure gewonnen werden, oder man soll sie direkt auf Anthrachinon wirken lassen, um dieses in die Sulfonsäuren überzuführen. Die Apparatur und das Verfahren überhaupt ist gar nicht näher beschrieben, und die allgemeinen Ansprüche jenes Patentes wären natürlich nicht haltbar gewesen. Augenscheinlich sind auch gar keine Patente dafür in Deutschland und England genommen worden.

Im Jahre 1878 entnahm auch R. Messel in England vorläufigen Schutz (Nr. 1201) für Darstellung von Schwefelsäuremonohydrat mittels SO_3, das durch katalytische Behandlung von Schwefelröstgasen gewonnen wird. Bis zur Erlangung eines Patentes ist dies nicht gediehen.

Die erste öffentliche Erwähnung der Anwendung von gewöhnlichen Kiesofengasen zur Anhydridfabrikation, die ich nach 1875 in der Literatur finde, ist folgende.

Rath (D. R.-P. Nr. 22118 von 1883) läßt Kiesofengase zur Abscheidung des meisten Wassers durch einen Kühlapparat gehen, der aus einer großen Zahl senkrechter, in kaltem Wasser stehender Bleiröhren besteht, bei einer nicht über 125 mm in der Sekunde gehenden Geschwindigkeit. Mittels eines Ventiles kann man Luft zulassen. Aus dem Kühler gehen die Gase durch einen mit 60grädiger Säure gespeisten Koksturm. Um hier vollständig getrocknet zu werden, darf die Geschwindigkeit des Gasstromes 63 mm nicht überschreiten. Von hier werden die Gase durch eine Pumpe abgesaugt und durch eine Anzahl von eisernen, mit Ton gefütterten Retorten geleitet, welche die Kontaktsubstanz enthalten und auf eine, zwischen dunkler und heller Rotglut stehende Temperatur erhitzt werden. Die Zahl der Größe dieser Retorten muß so gewählt werden, daß die Geschwindigkeit der Gase nicht 63 mm übersteigt. Das sich hier bildende Schwefelsäureanhydrid wird entweder in flüssiger Form in Weißblechgefäßen verdichtet, die in einem auf 25 bis 30° erwärmten Ofen stehen, oder man läßt es in gußeiserne, mit Schwefelsäureanhydrid gefüllte, auf 25° gehaltene Gefäße gehen. Besondere Vorsichtsmaßregeln werden für Gase erfordert, die Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe enthalten. — Nach Knietsch[1]) hat man nie etwas von einem praktischen Erfolge dieses Verfahrens gehört. Übrigens war ja die Anwendung von Röstgasen, wie wir jetzt wissen, damals schon an verschiedenen Orten als Fabrikgeheimnis in ständiger Ausübung.

Die spätere Geschichte dieses Kapitels ist in den weiter unten folgenden Mitteilungen enthalten, die mir von den im großen arbeitenden Firmen gemacht worden sind.

Theorie der Kontaktverfahren für Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Wir haben nunmehr die früheren Phasen besprochen, durch welche die Kontaktverfahren in dem vorliegenden Gebiete hindurchgegangen sind. Ehe

[1]) Berl. Ber. 1901, S. 4078.

wir zur Beschreibung des gegenwärtigen Standes dieser Industrie übergehen, werden wir eine Erörterung der verschiedenen Ansichten über die theoretische Seite dieser Aufgabe einschieben.

Schon früher (S. 1256) sind die sehr unbestimmten Ansichten von Berzelius über Kontakt- oder katalytische Wirkung und die damaligen Erklärungsversuche, die eine Zeitlang allgemein angenommen waren, kurz erwähnt worden. Diese Ansichten betreffen jedoch nicht das ganze Feld katalytischer Reaktionen, sondern im wesentlichen nur diejenigen, bei denen, wie allerdings auch im vorliegenden Falle, feste, poröse Körper („Kontaktsubstanzen") in Frage kommen. Auch für diese Klasse von Reaktionen wird heutzutage die Erklärung, wonach sie durch die Kondensation von Gasen in den Poren und die dadurch veranlaßte größere gegenseitige Anziehung der Molekel herbeigeführt werden, nicht mehr als richtig oder doch mindestens nicht als genügend angesehen.

Liebig nahm an, daß die katalytische Reaktion darauf beruhe, daß ein in Zersetzung oder „chemischer Bewegung" befindlicher Stoff einen anderen, der zugegen ist und sich von selbst nicht zersetzen würde, seine „chemische Bewegung" mitteilen und ihn zur Zersetzung bringen kann. Allerdings muß man sagen, daß dies eine unbeweisbare Hypothese ist, aus der sich kaum neue Tatsachen voraussagen lassen, was ja der Prüfstein jeder brauchbaren Theorie ist. Auch paßt sie eigentlich, wenn überhaupt, nur auf Reaktionen wie die Ätherbildung, die Gärungen usw., aber nicht auf die uns hier interessierenden Reaktionen, und sie ist auch wohl nie von den Chemikern im allgemeinen als abschließend angenommen worden, hat also wohl kaum, wie Ostwald meint, die Erforschung des Problems der Katalyse um ein halbes Jahrhundert hinausgeschoben.

Eine etwas deutlichere Erklärung der katalytischen Wirkungen ist von Bunsen in seinen „Gasometrischen Methoden" gegeben worden (1. Aufl., S. 267). Nach ihm kann man nicht daran zweifeln, daß die sogenannten „katalytischen Zersetzungen", weit entfernt, etwas Auffallendes an sich zu tragen, nur einfache Äußerungen der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft sind. Wie die in der Anziehungssphäre von Kohlensäureatomen bei einer gewissen Temperatur noch nicht verbindbaren Knallgasmolekel (d. i. freier Sauerstoff und Wasserstoff) bei derselben Temperatur unter sonst völlig gleichen Umständen in der Anziehungssphäre von Sauerstoff verbindungsfähig werden, ebenso sind die Elemente des Wasserstoffsuperoxyds in der Anziehungssphäre von Wassermolekeln, nicht aber in der Anziehungssphäre von Braunstein- oder Platinmolekeln verbindbar. Und so kann ebensowenig der Umstand, daß eine kleine Menge Platin eine unbegrenzte Menge Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, irgend befremdend erscheinen. Denn wo ein Stück Platin Wasserstoffsuperoxyd berührt, schwächt es in der zunächst angrenzenden Schicht die Verwandtschaft so sehr, daß das Superoxyd in dieser Schicht, und zwar nur in dieser, zu Wasser und zu Sauerstoff zerfällt. Damit ist die chemische Wirkung des Platins erschöpft; erst wenn die gebildeten Endprodukte durch fremde Kräfte, wie Schwere, Kapillarität, Expansivkraft usw. entfernt und durch diese fremden Kräfte andere Wasserstoffsuperoxydteile an die Platinoberfläche gebracht sind, wiederholt sich der anfängliche Zersetzungsprozeß. Man sieht daher, daß die katalysierende Kraft des Braunsteins oder Platins nicht eine unbegrenzte Arbeit leistet, sondern daß für die letztere eine äquivalente Arbeitsgröße verschwindet.

Bunsens Theorie enthält gewiß Elemente der Wahrheit, macht uns aber kaum den bestimmten hier vorliegenden Fall ganz verständlich. Wir verweisen über verschiedene andere physikalische oder mechanische Theorien der Katalyse auf Fehlings Handwörterbuch d. Chem. **3**, 945 und kommen zu der chemischen Theorie der Katalyse.

Ostwald[1]) erklärt einen Katalysator als eine Substanz, die, ohne unter den Endprodukten einer Reaktion zu erscheinen, deren Geschwindigkeit verändert. Er hat, wie wir früher sahen, dies auch auf die Darstellung von Schwefelsäure durch den Bleikammerprozeß ausgedehnt, indem er die Sache so hinstellt, daß Schwefeldioxyd schon durch Luft und Wasser allein zu Schwefelsäure oxydiert werde, aber sehr langsam; die Gegenwart der Stickstoffoxyde beschleunigt nur diesen Prozeß. Niemand wird oder kann dies in Abrede stellen; aber Ostwald geht dann doch, wie wir a. a. O. gesehen haben, zu weit, indem er die Zwischenreaktionen als unwesentlich und zufällig beiseite läßt. Gerade im Gegenteil kann das Studium dieser Zwischenreaktionen nur als ein höchst wichtiger Schritt für das Verständnis und die wirkliche Erklärung der sonst rätselhaften „Veränderung der Geschwindigkeit" der in Frage stehenden Reaktion angesehen werden. Augenscheinlich ist selbst da, wo Platin als Katalysator auftritt, was doch anscheinend einer der einfachsten Fälle von katalytischen Reaktionen ist, Ostwalds „Erklärung" allzu einfach und haut nur den Knoten durch, statt ihn aufzulösen.

Dies scheint besonders durch das Verhalten einer anderen, für unseren Fall wichtigen katalytischen Substanz bestätigt zu werden, nämlich das des Eisenoxyds. Man kann diesen Fall gewissermaßen als in der Mitte zwischen der Wirkung des Platins und derjenigen der Stickstoffoxyde liegend betrachten. Es ist ein fester Körper von poröser Natur, keinesfalls hervorragend wirksam zur Verdichtung von Gasen durch seinen physikalischen Charakter (geschweige denn zu derjenigen von Flüssigkeiten!) und es wirkt nur bei hohen Temperaturen auf ein Gemenge von $SO_2 + O$, in der Art des Platins. Aber auf der anderen Seite bildet es allerdings eine Verbindung mit dem Reaktionsprodukte. Diese Verbindung, $Fe_2(SO_4)_3$, ist noch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, bis annähernd an dunkle Rotglut, beständig und zerfällt in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ bei einer Temperatur, die nicht weit entfernt von der als Optimum für die katalytische Wirkung des Eisenoxyds beobachteten liegt. Hier scheint nun die Erklärung der katalytischen Wirkung folgende zu sein: Durch die gegenseitige Wirkung von Fe_2O_3, O und SO_2 werden viele Molekel von $Fe_2(SO_4)_3$ gebildet, aber da die Temperatur, bei der diese Verbindung wieder in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ zerfällt, sehr nahe bei der liegt, bei der sie gebildet worden ist, so findet ein solcher Zerfall wirklich statt, die SO_3 entweicht im Dampfzustande und das Fe_2O_3 steht wieder für Verbindung mit SO_2 und O zur Verfügung. Diese Erklärung verwendet Reaktionen und Verbindungen, die tatsächlich und leicht zu beobachten sind, und wir haben das Recht anzunehmen, daß sie auch wirklich zutrifft, indem sich für jede Temperatur ein Gleichgewichtszustand herstellt, bei dem eine gewisse Menge von Molekeln $Fe_2(SO_4)_3$ gebildet wird und eine andere Menge Molekel sich in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ spaltet. Zu gleicher Zeit ist aber noch eine andere Reaktionsfolge möglich und in der Tat ganz ebenso wahrscheinlich, obwohl hierbei die

[1]) Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 515.

Gleichgewichtsbedingungen zu einem anderen Temperaturoptimum führen mögen. Dies sind die Reaktionen: 1. $3\,Fe_2O_3 + SO_2 = 2\,Fe_3O_4 + SO_3$ und 2. $2\,Fe_3O_4 + O = 3\,Fe_2O_3$.

Genau in gleicher Weise lassen sich die katalytischen Funktionen des Chromoxyds, des Kupferoxyds (-sulfats, -chlorids) und aller anderen Substanzen erklären, bei denen leicht Valenzwechsel eintreten und die daher zwei oder mehr Klassen von Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor oder Säureresten bilden.

Eine sehr interessante Arbeit von Manchot und Wilhelms[1]) zeigt, daß die katalytische Wirkung der Eisensalze vielleicht auf der intermediären Bildung eines Peroxydes von der Formel FeO_2 beruht, aber da ihre Arbeit sich nur auf Reaktionen auf nassem Wege erstreckt, so können wir sie für unseren gegenwärtigen Zweck nicht weiter in Betracht ziehen.

Ich selbst[2]) erklärte die katalytische Wirkung des Eisenoxyds erstens durch die Aufeinanderfolge der Reduktion von Fe_2O_3 durch SO_2 zu Fe_3O_4, unter Bildung von SO_3, und der Wiederoxydation des Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 durch freien Sauerstoff; zweitens durch die gleichzeitige Fixierung von SO_2 und O in der Form von $Fe_2(SO_4)_3$ und die Aufspaltung des letzteren in Fe_2O_3 und SO_3.

Keppeler[3]) stimmte meinen Ansichten zu. Er veranlaßte auch einen seiner Studierenden, T. d'Ans, über die SO_3-Tensionen von Ferrisulfat zu arbeiten. Ihre gemeinsame Arbeit wurde veröffentlicht in der Inauguraldissertation von d'Ans, Kiel 1905, in Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 89—118 (1908) und Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 532 ff. und 577 ff.

Die meisten, wenn nicht alle Chemiker haben wohl bei Eisenoxyd und analogen Katalysatoren die eben angeführten Zwischenreaktionen als bestehend anerkannt (vgl. Wöhler und Mahla, S. 1259), aber die Mehrzahl der Chemiker hat doch die, durch große Oberflächenverteilung augenscheinlich so stark beförderte, katalytische Wirkung des Platins als zu einer anderen Klasse von Prozessen gehörig betrachtet. Man nahm fast allgemein an, daß bei der Reaktionstemperatur Platin keine Verwandtschaft zu Sauerstoff besitze und nur durch Verdichtung von Gasen in seinen Poren wirke. Doch gab es immer Chemiker, die eine vorübergehende Bildung von Platinoxyden annahmen. Die Existenz eines solchen Platinoxyds ist durch die Versuche von Mond, Ramsay und Shields[4]) sehr wahrscheinlich gemacht worden. So haben z. B. Haber und Grinberg[5]) und besonders Bredig mit Müller von Berneck, Ikeda und Ernst[6]) darauf hingewiesen, daß die erste Phase bei der Katalyse die Bildung von Platinoxyd sei, das sich in der zweiten Phase wieder zersetzt, z. B. durch H_2O_2 unter Entwickelung von Sauerstoff.

Engler und Wöhler[7]) haben den positiven Beweis angetreten, daß im Platinmohr ein Platinperoxyd vorhanden ist, das als Sauerstoffüberträger wirkt, und sie klassifizieren daher alle Platinkatalysen als „Pseudokatalysen", d. h. als durch Zwischenreaktionen verursacht, die viel schneller als die direkte Reaktion verlaufen. Wir dürfen es als wahrscheinlich hinstellen, daß

---

[1]) Berl. Ber. 1901, S. 2479. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 149. — [3]) Ebend. 1902, S. 809. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 685. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 39; Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 515. — [6]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 258; **37**, 1 u. 448; ferner Bredigs „Anorganische Fermente", 1891, S. 94. [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 1.

schließlich die meisten, wenn nicht sämtliche „katalytischen" Prozesse sich als „pseudokatalytische" im obigen Sinne ausweisen werden.

Den Fall der Sauerstoffübertragung durch minimale Mengen von Molybdänsäure und Wolframsäure hat ein Schüler Bredigs, Brode[1]) quantitativ kinetisch durchgearbeitet, das erste Mal, wo dies bei einer Katalyse mit Zwischenreaktionen geschehen ist.

Wir kommen nun zu den besonderen Reaktionen, die bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Kontaktwirkung vor sich gehen. Hier kommen wir auf das Gebiet von für Verwertung in der Praxis bestimmten Versuchen. Wir haben schon (S. 1265 f.) Winklers Versuche aus 1875 angeführt, bei denen es ihm gelang, 78 Proz. des durch die Wirkung starker Hitze auf Schwefelsäure erhaltenen Gemisches von SO_2 und O wieder zu SO_3 zu vereinigen. In der Literatur sind keine höheren Ausbringen bei Versuchen mit Winklers Verfahren zu finden; obwohl dieses viele hundertmal im kleinen und auch im großen ausgeführt worden ist, so ist darüber nichts veröffentlicht worden, bis wir zu der Arbeit von Knietsch (s. unten) kommen. Es läßt sich daher nicht aus der Erfahrung sagen, was die besten durch jenes Verfahren erreichbaren Ergebnisse sind; aber schon aus theoretischen Betrachtungen können wir den Schluß ableiten, daß es nie nahe zu einer vollständigen Umwandlung von SO_2 in SO_3 führen konnte, Dies wird z. B. von Sackur[2]) hervorgehoben. Die Erwartung, daß ein Molekel SO_2 durch ein einziges Atom O in SO_3 übergeführt werden könne. widerstreitet dem Massenwirkungsgesetz. Da die Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ eine umkehrbare ist, so führt dies zur Gleichung:

$$\frac{(SO_2)^2 \cdot (O_2)}{(SO_3)^2} = K; \quad \text{also} \quad \frac{SO_3}{SO_2} = \sqrt{\frac{O_2}{K}},$$

d. h. das Ausbringen an SO_2 ist um so größer, je größer die Konzentration des Sauerstoffs[3]). Nach demselben Autor muß eine Verdünnung mit Stickstoff das Ausbringen unvorteilhaft beeinflussen, aber in der Praxis komme es darauf nicht an, da die Gase nicht mit reinem Stickstoff, sondern mit Luft verdünnt sind und mithin die Konzentration des Sauerstoffs gleichzeitig wächst, was allein für das Ausbringen ausschlaggebend ist. Knietsch zeigt a. a. O., S. 4093, daß ein stöchiometrisches Gemisch aus reinem $2SO_2 + O_2$ eine Ausbeute von 94 Proz., ein solches aus SO_2 und Luft, also mit sämtlichem Stickstoff, 91 Proz. ergibt.

E. J. Russell und Norman Smith[4]) haben einige interessante Versuche über die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff angestellt. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur bewirken gewisse Metalloxyde (MnO_2, PbO_2, CrO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 und die Hydroxyde derselben Metalle) die Vereinigung der beiden Gase bis zu einem gewissen Betrage, im Verhältnis zu der von dem Oxyde dargebotenen Oberfläche. Der Betrag der Vereinigung hängt auch von dem Zustande der Oberfläche ab; er ist am geringsten bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 257. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8 47. — [3]) Nach Thalheim wird die Gleichung richtiger in folgender Form aufgestellt:

$$\frac{(SO_3)^2}{(SO_2)^2 \times O_2} = K; \quad \text{daher} \quad \frac{SO_3}{SO_2} = \sqrt{K(O_2)}.$$

— [4]) Journ. Chem. Soc. **77**, 340 (1900).

frisch gefällten, noch nicht getrockneten Oxyden und steigt an, wenn das Oxyd mäßig erwärmt oder lange Zeit bis zum Trocknen aufbewahrt worden ist. In allen Fällen findet gleichzeitig eine Verbindung des Oxydes mit SO_2 statt. Das auffallendste Beispiel der Oberflächenwirkung wird durch MnO_2 geliefert, das 20 Proz. des SO_2 in SO_3 umwandelt. Wenn die Materialien sorgfältig durch Phosphorpentoxyd getrocknet worden sind, so findet selbst nach mehreren Tagen keine Vereinigung statt. In diesem Falle tritt weder eine Verbindung von MnO_2 mit SO_2 ein, noch zeigt sich die Oberflächenwirkung des Oxydes durch Verbindung von SO_2 und O.

Alle bisher erwähnten Versuche dieser Forscher wurden bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, aber Platin in Form von platinisiertem Bimsstein wurde bei 400 bis 450° untersucht. Wenn man ein Gemenge von SO_2 und O darüber leitet, so nimmt die Vereinigung zu SO_3 in dem Grade ab, wie die Materialien vollständiger durch Phosphorpentoxyd getrocknet werden, und kann dann auf einen sehr kleinen Betrag herabgehen; vermutlich würde sie auf Null sinken, wenn man die Feuchtigkeit absolut ausschließen könnte, was sehr schwierig vonstatten geht, selbst wenn man die Substanzen wochenlang mit P_2O_5 behandelt. Sobald Wasserdampf eingeführt wurde, trat Verbindung ein, und man konnte dies bis dahin treiben, daß ein Gemisch von 250 ccm Sauerstoff mit 65 ccm Schwefeldioxyd nach einer Wirkung von 24 Stunden eine Kontraktion von 56 ccm erlitt.

[Diese Versuche stimmen sehr gut zu denjenigen von Dixon und Baker, wonach weder Kohlenoxyd noch Wasserstoff bei vollständigem Ausschluß von Wasser sich mit Sauerstoff verbinden. Aber augenscheinlich erreicht der wohltätige Einfluß des Wassers sehr bald sein Maximum, wenn immer noch nur Spuren von H_2O vorhanden sind, und nimmt sehr schnell ab, um dann weiterhin die entgegengesetzte Wirkung, d. h. die eines Kontaktgiftes, zu äußern, denn es herrscht allgemeine Übereinstimmung darüber, daß SO_2 und O, wenn sie auf gewöhnlichem Wege durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet sind, wobei sie noch eine freilich sehr geringe Menge von Feuchtigkeit zurückhalten, sich viel besser miteinander auf katalytischem Wege verbinden, als wenn man weniger gut getrocknet hat.]

Im Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 302 ff. gibt J. F. Conroy eine gute Übersicht über die Theorie und Praxis der Katalyse, aber ohne Neues darüber beizubringen.

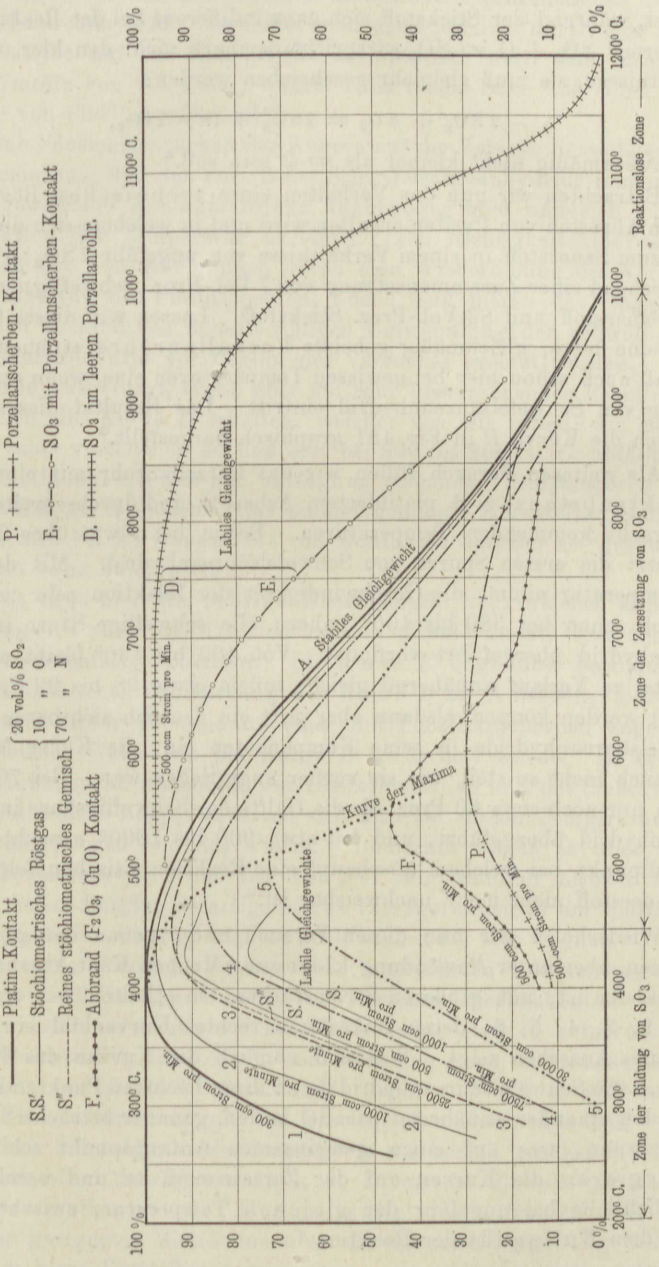
Wir kommen nun zu den Arbeiten von Knietsch[1]), den ausführlichsten und wertvollsten der bisher veröffentlichten. Sie werden durch eine in Fig. 514 wiedergegebene Kurventafel verdeutlicht, die den Verlauf der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen wiedergibt. Es heißt darüber bei Knietsch:

„Betrachten wir zunächst den Reaktionsverlauf bei Anwendung eines Röstgases, in welchem außer Stickstoff ein stöchiometrisches Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorhanden ist, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Stromstärke, so sehen wir, daß ein quantitativer Umsatz der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid unter technisch möglichen Bedingungen nicht erreicht wird. Der Verlauf der Reaktion ist durch die Kurven S und S' wiedergegeben, und wir sehen, daß sie je nach der Strom-

[1]) Berl. Ber. 1901, S. 4093 ff.

stärke bei 430° ein Maximum von 77 bis 78 Proz. bzw. 90 bis 91 Proz. erreichen. Ganz ähnlich verhält sich ein reines Gemisch von Schwefligsäure + Sauerstoff, auch hier ist ein quantitativer Zusatz nicht erreichbar (Kurve S'').

Fig. 514.



Wendet man dagegen ein Gasgemisch an, in welchem der Sauerstoff oder die Schwefligsäure im Überschusse vorhanden sind, so gelingt es durch Massenwirkung des einen Bestandteiles, den anderen fast vollständig aus dem Gas-

gemisch dadurch zu verdrängen, daß er sich mit dem entsprechenden Anteile des überwiegenden Bestandteiles zu Schwefelsäureanhydrid verbindet."

„Jeder Schwefelsäurekontaktprozeß wird also um so besser verlaufen, je mehr Sauerstoff im Verhältnis zur Schwefligsäure sich im Gasgemisch befindet, während der Stickstoff sich ganz indifferent bei der Reaktion verhält. Die Formel $SO_2 + O = SO_3$ entspricht demnach nicht den hier obwaltenden Verhältnissen, sie muß vielmehr geschrieben werden:

$$2\,SO_2 + n\,O_2 = 2\,SO_3 + (n-1)\,O_2,$$

wo n zweckmäßig nicht kleiner als $= 2$ sein soll."

„Betrachten wir nun das Verhalten eines technischen Röstgases, wie es beim Abrösten von Pyriten erhalten wird und in welchem sich die Schwefligsäure zum Sauerstoff in einem Verhältnisse von ungefähr $2\,SO_2 : 3\,O_2$ befindet, entsprechend einer Zusammensetzung von 7 Vol.-Proz. Schwefligsäure, 10 Vol.-Proz. Sauerstoff und 83 Vol.-Proz. Stickstoff. Lassen wir dieses Gasgemisch durch eine leere, gleichmäßig geheizte Porzellanröhre strömen, so sehen wir, daß auch schon hier bei gewissen Temperaturen eine, wenn auch geringe, Bildung von Schwefelsäureanhydrid eintritt. Das Resultat dieses Versuches ist durch die Kurve P in Fig. 481 graphisch dargestellt."

„Als weiteren Versuch füllen wir das Porzellanrohr mit einer Platinkontaktsubstanz, z. B. platiniertem Asbest [1]), und durchschreiten nun alle in Betracht kommenden Temperaturen. Schon bei etwas über 200° zeigen sich jetzt die ersten Spuren von Schwefelsäureanhydrid. Mit dem Steigen der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion sehr rasch zu, so daß sich schon bei 380 bis 400° nahezu alle schweflige Säure in Schwefelsäureanhydrid übergeführt vorfindet. Von 400 bis 430° bleibt alsdann der quantitative Verlauf annähernd gleich, indem etwa 98 bis 99 Proz. Umsatz erreicht werden können, alsdann aber tritt ein deutlich sichtbarer Zerfall des Schwefelsäureanhydrids in seine Komponenten ein, die Kurve fällt wieder, wenn auch nicht so steil, wie sie vorher angestiegen war. Bei 700 bis 750° werden nur noch etwa 60 Proz. bis die Hälfte der Schwefligsäure in Schwefligsäureanhydrid übergeführt, und bei etwa 900 bis 1000° erreicht die Kurve den Nullpunkt, bei welchem überhaupt eine Reaktion zwischen Schwefligsäure und Sauerstoff nicht mehr nachweisbar ist."

„Wiederholen wir nun diesen Versuch unter genau den gleichen Verhältnissen, aber unter Anwendung kleinerer Mengen Kontaktsubstanz, oder, was dasselbe ist, mit größeren Stromstärken, so erhalten wir eine Kurvenschaar 2, 3, 4, 5, 6, deren linkes und rechtes Kurvenbild ein ganz verschiedenes Aussehen zeigt. Während nämlich die Kurven des Bildungsprozesses von Schwefelsäureanhydrid bis zu ihren höchsten Punkten in gewissen Abständen einander annähernd parallel laufen, genauer betrachtet aber etwas divergieren, was auf einen gemeinsamen Anfangspunkt schließen läßt, konvergieren die Kurven auf der Zersetzungsseite und vereinigen sich schließlich alle bei ungefähr der gleichen Temperatur, zwischen 900 bis 1000°, dem Nullpunkt der Reaktion."

---

[1]) „Zu einem derartigen Versuch nimmt man zweckmäßig so viel 5 bis 10 Proz. Platin enthaltenden Asbest, daß etwa $^1/_2$ g Platin in der zweiten Hälfte des Rohres vorhanden ist, während der erste Teil leer bleibt und zur Vorheizung der Gase dient."

„Verfolgen wir nun die höchsten Punkte der Bildungskurven, so beobachten wir eine eigentümliche Bewegung der Maxima der Kurven mit fallenden Platinmengen in Richtung der steigenden Temperatur, sowie ein gleichzeitiges starkes Abnehmen der höchsten erreichbaren prozentischen Bildung von Schwefelsäureanhydrid. Verbindet man diese Maxima durch eine Kurve, so strebt dieselbe auf der linken Seite asymptotisch nach dem theoretisch möglichen Umsatz von 100 Proz., während die rechte Seite auf einen Punkt in der Nähe von 600° gerichtet ist."

„Das nahe Zusammenrücken der Kurven auf der Zersetzungsseite erweckt nun die Vermutung, daß der Zerfall des Schwefelsäureanhydrids immer mehr von der angewandten Kontaktsubstanz unabhängig wird und sich zu einer reinen Funktion der Temperatur ausbildet. Die Richtigkeit einer solchen Annahme ließ sich nun sehr einfach durch eine Wiederholung des Versuches unter Weglassung des Platins prüfen, jedoch muß hierzu das Gasgemisch vorher in den Zustand der nahezu völligen Umwandlung der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid vor Beginn des Versuches gesetzt werden. Dieser Versuch wurde ausgeführt, ergab aber ein sehr überraschendes Resultat. Es wurde nämlich die Kurve *D* erhalten, welche, wie wir sehen, um mehrere 100° nach rechts verschoben ist und erst bei 800 bis 900° stark abfällt, ohne jedoch den Nullpunkt bei den zur Verfügung stehenden Temperaturen (1100 bis 1200°) völlig zu erreichen. Das einmal gebildete Schwefelsäureanhydrid erweist sich also bei Abwesenheit von Kontaktsubstanzen als gegen hohe Temperaturen sehr beständig."

„Aber es liegt hier ein labiles Gleichgewicht vor, welches sich beim Hinzutritt irgend einer Kontaktsubstanz alsbald ändert und der stabilen Gleichgewichtslage zustrebt. Die Kurve *E* zeigt diese Beeinflussung, die in der allmählichen Annäherung der Kurve *D* an *A* besteht, indem der gleiche Versuch unter Verwendung einer mit Porzellanscherben angefüllten Röhre in gleicher Weise wie bei Kurve *D* wiederholt wurde. Es erinnern diese Erscheinungen an diejenigen der Überschmelzung und des Siedeverzugs. Porzellan und andere Körper erwiesen sich also bei diesen Temperaturen als ähnliche Katalysatoren wie das Platin. Immerhin bleibt es aber außerordentlich bemerkenswert, daß bei den hier angewandten hohen Temperaturen der hellen Rotglut derartige starke Verzögerungen in der glatten Erreichung des stabilen Gleichgewichtes noch vorhanden sein können."

Bodenstein[1]) bemerkt zu den oben angeführten Beobachtungen von Knietsch, wonach bei Anwendung von Porzellanscherbenkontakt die Reaktion lange nicht so schnell wie bei Platin geht, aber in entsprechendem Maße das gebildete SO_3 im Kontakt mit Porzellan auch viel langsamer zerfällt, daß dies gar nichts Überraschendes habe, und daß es sich in vollkommener Übereinstimmung mit den Gesetzen der Thermodynamik befinde.

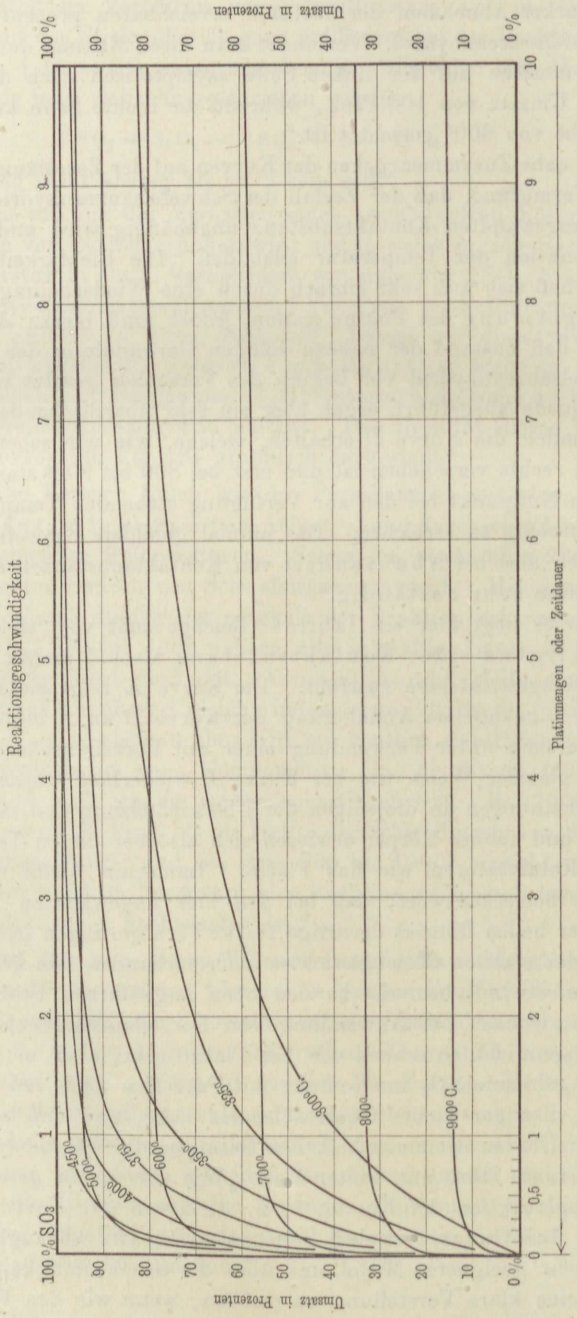
Knietsch fährt nun weiter fort: „Wie wir vorhin gesehen haben, ist die Bildungsreaktion der Kurven 1, 2, 3, 4 von der Zeitdauer der Berührung des Gases mit der Kontaktsubstanz abhängig. Wir haben nun ein sehr geeignetes Mittel, uns über die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion eine klare Vorstellung zu machen, wenn wir den Verlauf bei verschiedener Zeitdauer isotherm konstruieren, wobei wir auf der X-Achse die

[1]) Chem.-Ztg. 1902, S. 1077.

Zeitdauer, oder was dasselbe ist, die Platinmenge, auf der Y-Achse wiederum die in Schwefelsäureanhydrid übergeführte Menge Schwefligsäure auftragen."

Fig. 515.

Isothermer Verlauf der Reaktion $2\,SO_2 + 3\,O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 2\,O_2$



„Auf diese Weise erhalten wir ein Kurvenbild, Fig. 515, aus welchem wir sofort z. B. entnehmen können, welche Zeit oder welche Menge Platin bei einer bestimmten Temperatur zu einem bestimmten Umsatze von

Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid erforderlich ist. Der Verlauf der Kurven lehrt uns ferner, daß diese bei Null beginnen und parallel zur X-Achse asymptotisch verlaufen, indem sie dem der Temperatur entsprechenden Maximum zustreben. Wir sehen weiter, daß die Kurven mit steigender Temperatur und mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure sich immer stärker krümmen, sich aber dabei immer mehr von dem vollkommenen Umsatze entfernen. Schließlich wird die Anfangsgeschwindigkeit so groß, daß der Beginn der Kurven bei höheren Temperaturen mit der Y-Achse fast zusammenfällt. Das erste Auftreffen der Röstgase auf die Kontaktmasse muß also mit einer sehr heftigen Reaktion verbunden sein, und es tritt alsdann die schon erwähnte starke Selbsterhitzung der ersten Anteile der Kontaktmasse ein, welche je nach der Art der Außenkühlung sich eventuell bis zur sichtbaren Glut steigern kann."

„Aus dem Verlaufe der Kurven folgt ferner, daß bei der früher allgemein angewandten Glühtemperatur der Kontaktöfen die Erzielung eines quantitativen Verlaufes der Reaktion schon aus diesem Grunde nicht möglich war, und daß es nur das Schwefeltrioxyd selbst ist, das eine sehr stark verzögernde Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausübt."

„Als das wichtige Resultat dieser Versuche haben wir also eine Linie der stabilen Gleichgewichte erhalten, die das ganze Temperaturgebiet in zwei Teile teilt. Das Gebiet unterhalb 200° und oberhalb 900 bis 1000° kann im technischen Sinne als reaktionslos bezeichnet werden; zwischen 200° und 450° vollzieht sich vorwiegend die Bildungsreaktion, während von hier ab die Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids mit sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit zur Geltung kommt."

„Aus diesen Tatsachen können nun auch wichtige technische Schlüsse gezogen werden. Denn, wenn auch die Grenzlinie *A* nur für ein bestimmtes technisches Gasgemisch ermittelt worden ist, so werden doch die verschiedenen, praktisch in Frage kommenden Fälle kaum einen allzu großen Einfluß auf die Lage dieses stabilen Gleichgewichtes ausüben können."

„Es ist nun klar, daß diese Grenzlinie von der Art des Kontaktmittels, theoretisch und praktisch genommen, unabhängig sein muß, woraus folgt, daß nur diejenigen Kontaktzubstanzen imstande sein werden, in einer Operation einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaktion herbeizuführen, die bei den Temperaturen der Bildungszone, also unter etwa 450°, ihre höchste Wirksamkeit besitzen. Alle Kontaktsubstanzen, die erst jenseits dieser Temperatur ihre maximale Kraft entfalten, werden niemals die Reaktion zu einem quantitativen Ergebnisse zu führen vermögen, auch wenn sie noch so lange mit den Gasen in Kontakt bleiben würden."

„Bis heute aber gibt es nur eine Kontaktsubstanz, welche die genannten Bedingungen erfüllt, und das ist das Platin, welches auch durch kein anderes Metall der Platingruppe mit auch nur annähernd gleichem Erfolge ersetzt werden kann."

Knietsch berichtete einige Jahre später, am 5. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie 1904[1]) über die Fortsetzung seiner Untersuchungen, betreffend das Schwefelsäurekontaktverfahren, nämlich über den Einfluß verdünnender Gase und des Druckes bei diesem Verfahren, und darüber, ob das

[1]) Verhandlungen des Kongresses I, S. 614 ff.

Massenwirkungsgesetz auch für diesen Fall Geltung habe. Er entwickelt dafür, wenn die Konzentration in Volumprozenten bestimmt wird, wie in der Praxis im allgemeinen üblich, folgende Formel für die Ausbeute:

$$\frac{SO_3}{SO_2 + SO_3} = \frac{100\sqrt{KO_2}}{1 + \sqrt{KO_2}},$$

womit er nun die Resultate der Praxis vergleicht. Er hatte ja schon früher (oben, S. 1279) nachgewiesen, daß reiner Stickstoff das Gleichgewicht der Reaktion nach unten verschiebt, aber Luft oder Sauerstoff durch die Massenwirkung es nach oben verschieben. Daher ist der Stickstoff indifferent, aber jedes Kontaktverfahren für Schwefeltrioxyd wird um so besser vonstatten gehen, je mehr Sauerstoff im Verhältnis zum Schwefeldioxyd anwesend ist. Es war von Wichtigkeit festzustellen, wie weit das Massenwirkungsgesetz in diesem Falle von technischer Bedeutung ist, und zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl von Versuchen angestellt. Um diese Versuche vertrauenswürdig zu machen, muß man, wie Knietsch nachweist, zahlreiche Bedingungen strikt erfüllen. Ein konstanter Gasstrom wurde bei konstantem Druck und konstanter Temperatur 8 bis 10 Stunden lang über eine bestimmte Menge Platinasbest geleitet. Die Zusammensetzung der Gase wurde fortwährend in gleichen Zeitintervallen durch Titrierung mit Jodlösung ermittelt, was sehr genaue Ergebnisse liefert. Die durchschnittlich konstante Beschaffenheit des Gasgemisches wurde dadurch erreicht, daß es direkt aus dem Fabrikationsapparat entnommen wurde. Eine konstante Temperatur des elektrischen Ofens wurde mittels eines Wechselstromes erzielt. Die konstante Beschaffenheit der katalytischen Kraft wurde erreicht durch Verwendung von Platinasbest, der vorher 14 Tage lang für das Kontaktverfahren verwendet worden war. Die Stärke des Stromes wurde beständig kontrolliert.

Die Ergebnisse der Versuche sind im Original im einzelnen angeführt; hier geben wir nur die Endresultate wieder.

I. Verdünnung mit Stickstoff. Ein rein stöchiometrisches Gemisch von $66^2/_3$ Proz. SO_2 und $33^1/_3$ Proz. O ergab bei 430° einen Umsatz von 94 Proz. Ein anderes, aber mit Stickstoff verdünntes stöchiometrisches Gasgemisch (20 Proz. SO_2, 10 Proz. O_2, 70 Proz. N_2), hergestellt aus Röstgas unter Hinzufügung der erforderlichen Menge von SO_2, ergab nur noch 90,5 Proz. Umsatz. Die Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist sehr befriedigend und es kann die strenge Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei Verdünnungen mit Stickstoff als erwiesen betrachtet werden; ebenso die Schlußfolgerung, daß der Stickstoff auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen merklichen Einfluß ausübt.

II. Verdünnung mit Kohlendioxyd. Die Resultate sind den mit Stickstoff erhaltenen ganz ähnlich; auch hier ist die Abweichung von der Rechnung so gering, daß man sie auf unvermeidliche Versuchsfehler oder die größere Gasgeschwindigkeit zurückführen kann. Praktisch ist dieses Resultat insofern von Bedeutung, als bei der Herstellung von Phtalsäure zur synthetischen Fabrikation von Indigo sehr große Mengen CO_2-haltiger SO_2-Gase dem Kontaktprozeß unterworfen werden müssen.

III. Verdünnung mit Wasserdampf. Hier ist die Abweichung schon bei Zumischung kleiner Mengen zum Röstgase doppelt bis dreifach so groß, als es nach der Rechnung hätte sein sollen. Es ist also hier eine Hemmung

der katalytischen Kraft des Platins sehr wahrscheinlich, doch ist sie so gering, daß sie für praktische Zwecke ebenfalls vernachlässigt werden kann, weil man hierbei doch immer auf konzentrierte Säure hinarbeitet, also derartige Beimengungen von Wasserdampf ohnehin vermeiden muß.

IV. Verdünnung mit Luft. Hier entsprechen die Ergebnisse der Versuche durchaus genügend der Rechnung, indem der Umsatz der Rechnung entsprechend verbessert wird.

V. Einfluß des Druckes bzw. Vakuums. Auch hier sind die Versuchsresultate in genügender Übereinstimmung mit der Theorie.

Obiges beweist die Wahrscheinlichkeit einer strengen Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für diesen Fall. Man erhält demnach den gleichen technischen Effekt, ob man die Verschiebung des Gleichgewichtes durch Kompression des Röstgases oder durch Vermehrung seiner Sauerstoffmenge bewirkt, und zwar ist eine Vervielfachung des Druckes in Atmosphären in bezug auf das zu erhaltende Gleichgewicht äquivalent der Vervielfachung des Sauerstoffgehaltes beim Gleichgewicht unter konstantem Druck. Folgende Tabelle bringt dies zum Ausdruck.

Röstgas	Umsatz steigt		Röstgas
	Proz.	Proz.	
Von 1 Atm.	von 60	von 80	mit 1 O_2-Gehalt beim Gleichgewicht einer Atmosphäre
„ 2 „	auf 68,2	auf 84,8	„ 2 O_2-Gehalt „ „ „ „
„ 3 „	„ 72,3	„ 87,2	„ 3 O_2-Gehalt „ „ „ „
„ 5 „	„ 77,0	„ 89,7	„ 5 O_2-Gehalt „ „ „ „

Die Rechnung auf Grund hiervon zeigt z. B., daß einer Kontaktsubstanz, die ihre günstigste Wirkung bei 600 bis 700° ausübt, aber bei gewöhnlichem Druck nur eine Ausbeute von 60 Proz. (bzw. 80 Proz.) erzielen läßt, weder erhöhter Druck, noch Hinzufügung von Sauerstoff eine nahezu theoretische Ausbeute erhalten lassen, nämlich nur 77,7 (bzw. 89,7) Proz.

Andererseits aber sagt die Formel des Massenwirkungsgesetzes nichts über die Reaktionsgeschwindigkeit und die günstigste Temperatur aus, zwei der wichtigsten praktischen Faktoren; ihr praktischer Wert hat also eine natürliche Begrenzung; aber die genaue mathematische Formulierung des Gesetzes bildet doch einen fundamentalen theoretischen Fortschritt auch für die Technik. Wenn aber behauptet worden ist, daß speziell der Schwefelsäurekontaktprozeß bei genauerer Kenntnis der modernen Lehren sich schneller entwickelt hätte, so ist dies unrichtig, denn erstens waren die Resultate dieser modernen theoretischen Chemie zur Zeit der grundlegenden Erfindungen für das Kontaktverfahren noch nicht in weiteren Kreisen bekannt, und zweitens mußte die Technik gerade die von der Theorie angezeigten Mittel, Anwendung von Druck und Entfernung des Stickstoffs aus dem Reaktiongasgemische, vermeiden und mußte erst Wege suchen, auch ohne diese teueren Mittel zu theoretischen Ausbeuten zu gelangen. Diese Wege bestanden aber in der Lösung rein technischer Aufgaben, wie in Knietschs früherem Vortrage (S. 1280 ff.) ausgeführt.

Der oben (S. 1285) erwähnte Schluß von Knietsch, wonach nur Platin die für Kontaktsubstanzen aufzustellenden Bedingungen genügend erfülle,

wird dadurch bestätigt, daß notorisch durch Eisenoxyd als Katalysator im Fabrikbetriebe nur eine Umwandlung von 60 bis 66° erreicht wird und die weitere Umwandlung in SO_3 durch Überleiten über Platinkontaktsubstanz erreicht werden muß. Die Theorie der Kontaktwirkung des Eisenoxyds ist schon früher berührt worden. Die Fabriken, die es im großen anwenden, haben ihre Ergebnisse nicht publiziert, aber in meinem Laboratorium ist darüber folgendes ermittelt worden.

Lunge und Pollitt[1]) haben gezeigt, daß bei Eisenoxyd als Kontaktsubstanz die Verdünnung der Gase bis 2 Vol.-Proz. SO_2 herunter keinen merkbaren schädlichen Einfluß hat; daß aber sowohl das Gasgemisch wie auch die Kontaktsubstanz trocken sein müssen. Die physikalische Beschaffenheit des Eisenoxyds ist von großem Einfluß. Eine Beimischung von Kupferoxyd ist günstig, und ebenso ein gewisser Gehalt an Arsen (also ganz anders als beim Platin). Bei den damals angewendeten Versuchsbedingungen lag das Optimum der Kontaktwirkung bei 600 bis 620°. Folgendes sind die Schlüsse, zu denen unsere Untersuchungen geführt haben.

1. Für den Umwandlungsgrad von $SO_2 + O$ in SO_3 durch glühendes Eisenoxyd ist es praktisch gleichgültig, ob die Anfangsgase nur 2 Proz. oder bis 12 Vol.-Proz. SO_2 enthalten. Vermutlich schadet selbst eine noch größere Verdünnung nichts (vgl. die S. 324 mitgeteilte theoretische Bemerkung von Sackur). Über 12 Proz. SO_2 hinaus wird nicht nur die prozentische Umwandlung schlechter, augenscheinlich wegen des zu geringen Sauerstoffüberschusses, sondern es wird auch die Wirkung der Kontaktmasse überhaupt verringert.

2. Das durch Eisenoxyd in SO_3 umzuwandelnde Gasgemisch muß so trocken sein, wie es durch gründliche Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden kann. Durch Außerachtlassung dieser Maßregel wird die Kontaktwirkung nicht nur sofort stark herabgesetzt, sondern es erfordert auch längere Zeit der Behandlung mit Gasen in der Glühhitze, bis sich die Kontaktmasse von dieser „Vergiftung“ wieder erholt hat.

3. Durchaus gleiche Erscheinungen wie bei Anwendung von feuchten Gasen, zeigen sich bei Anwendung von Eisenoxyd (reinem oder kupferhaltigem), welches der Luft ausgesetzt gewesen ist und dabei jedenfalls etwas Feuchtigkeit aufgenommen hat. Erst nach langem (30 Stunden oder noch länger) dauerndem Überleiten der Gase in der Glühhitze über Eisenoxyd erreicht die Kontaktwirkung ihr Maximum, das aber sofort wieder stark sinkt, wenn das Oxyd nach dem Erkalten auch nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt bleibt.

4. Eine Verbesserung der Kontaktwirkung durch Behandlungsarten, welche die Oberfläche des Eisenoxyds auflockern sollten, war nicht zu erreichen. Oxyde, die durch Glühen von Ferrisulfat oder Ferrosulfat erhalten worden waren, zeigten eine weitaus geringere Wirkung als das durch Glühen von gefälltem Hydroxyd oder in Form von Kiesabbränden erhaltene Eisenoxyd. Ohne Zweifel wird die physikalische Beschaffenheit des Eisenoxyds einen erheblichen Einfluß auf seine katalytische Wirkung haben, aber es gelang bisher nicht, diesen Punkt näher aufzuklären.

5. Eine Beimengung von Kupferoxyd zum Eisenoxyd (Verwendung der Abbrände von kupferhaltigen Kiesen) ist günstig für die Umwandlung in SO_3.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1105 ff.; Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 79 ff.

6. Arsenige Säure wird bei hoher Temperatur (am besten etwa 700°, darunter weniger gut) vom Eisenoxyd vollständig aufgenommen, das man damit bis zu hohen Beträgen beladen kann, jedenfalls in Form von arsensaurem Salz. Das so behandelte Eisenoxyd, wenn es ziemlich viel (bei unseren Versuchen $2^3/_4$ Proz.) Arsen (berechnet als As) enthält, zeigt eine gegenüber dem reinen Eisenoxyd ganz bedeutend (über 60 Proz.) vermehrte katalytische Wirkung zur Vereinigung von SO_2 und O. Wenn auf das mit Arsen beladene Eisenoxyd eine längere Schicht von arsenfreiem Eisenoxyd folgt, so vermindert sich der Prozentgehalt an SO_3 wiederum bis zu dem Grade, wie er für reines Eisenoxyd als Maximum auftritt (etwa 50 Proz.).

7. Auch bei kupferhaltigem Eisenoxyd zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Kontaktwirkung durch Aufnahme des Arsens.

8. Das Optimum der Temperatur für die Kontaktwirkung von reinem Eisenoxyd zur Bildung von SO_3 liegt bei 600 bis 620°. Unter 600° ist die Wirkung sehr gering; über 620° fällt der Prozentgehalt der Gase an SO_3 ziemlich schnell um ein Gewisses ab, bleibt aber dann bis 750° konstant, um erst darüber wieder deutlich zu sinken. Das Sinken der Umwandlung in SO_3 bei Erhöhung der Temperatur ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß der Gleichgewichtszustand für $SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$ sich dann nach der linken Seite hin verschiebt. Der Umstand, daß zwischen 620 und 750° ein merkliches Sinken der Bildung von SO_3 nicht eintritt, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß hier zwei Arten von Zwischenreaktionen ins Spiel kommen, nämlich erstens die Bildung und Spaltung von Ferrisulfat, zweitens die abwechselnde Reduktion von Fe_2O_3 und Oxydation des entstehenden Fe_3O_4, deren Optima bei verschiedenen Temperaturen liegen.

Eine Fortsetzung dieser Arbeit in meinem Laboratorium wird beschrieben in dem von Lunge und Reinhardt in Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1041 ff. veröffentlichten Aufsatze, dessen Endschlüsse folgende waren:

1. Die katalytische Umwandlung von trockenem Schwefeldioxyd und atmosphärischem Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd durch reines Eisenoxyd wird unter den in dieser ganzen Versuchsreihe eingehaltenen Bedingungen bei günstiger physikalischer Beschaffenheit des Eisenoxyds bei etwas oberhalb 400° merklich und steigt auf ihr Maximum von etwa 70 Proz. bei 625°, worauf sie wieder herabsinkt.

2. Es hat hierauf keinen merklichen Einfluß, ob die Gase nur durch konzentrierte Schwefelsäure oder außerdem noch durch Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

3. Mit arseniger Säure beladene Kiesabbrände ergaben im besten Falle ungefähr dieselben Umwandlungsgrade wie das reine Eisenoxyd, und zwar solche, welche mit den von Lunge und Pollitt, bei Anwendung von arsenhaltigem Eisenoxyd erhaltenen ungefähr übereinstimmen, aber wesentlich höher liegen, als Lunge und Pollitt ihrerzeit mit reinem Eisenoxyd erhielten.

4. Ebenfalls auf denselben Maximalumwandlungsgrad von etwa 70 Proz. kommt man mit auf nassem Wege erhaltenem Ferriarseniat, und zwar bei derselben Temperatur (625°). Erheblich weniger günstig wirkt auf nassem Wege hergestelltes Ferriarsenit, das aber keine einheitliche Verbindung gewesen zu sein scheint.

5. Auch eisenfreies Arsenpentoxyd besitzt starke katalytische Funktionen für die Reaktion: $SO_2 + O = SO_3$, die ihr Maximum bei einer ungefähr 50° höheren Temperatur erreicht.

6. Die Beimischung von Kupfersulfat oder Kupferoxyd zu Eisenoxyd ist bei geringen Mengen des Kupfers ohne Einfluß; größere Mengen von Kupferoxyd setzen die katalytische Wirkung deutlich herab, und reines Kupferoxyd besitzt eine noch geringere Wirkung.

7. Jenaer Glas und glasiertes oder unglasiertes Berliner Porzellan besitzen eine sehr geringe katalytische Wirkung für die vorliegende Reaktion; sie ist erst bei 700° überhaupt merklich und quantitativ kaum bestimmbar. Dagegen hat reines Siliciumdioxyd, sowohl im Zustande von Bergkristall, wie als amorphes Quarzglas eine ganz deutliche, bei 700° ihr Maximum (bis 10 Proz.) erreichende katalytische Wirkung auf die Umwandlung von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.

Eine weitere Fortsetzung dieser Arbeiten wurde in meinem Laboratorium von Berl angestellt und von ihm in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 254 ff., ausführlicher in Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 267—299 veröffentlicht. Seine Versuche betrafen die katalytische Bildung von SO_3 unter der Einwirkung von Arsensäureanhydrid und führten zu folgenden Endschlüssen:

1. Bei den zur Verwendung gelangten Temperaturen von 300 bis 500° wird durch Schwefelsäureanhydrid das Glas angegriffen.

2. Die Beobachtung von Lunge und Reinhardt, daß das Arsensäureanhydrid ein dem Eisenoxyd an die Seite zu stellender Katalysator sein könnte, ist bestätigt worden. Seine katalytische Kraft nimmt allmählich ab und erlangt nach einiger Zeit einen konstanten Wert.

3. Der günstigste Gehalt der Gase an Wasser ist der, welcher nach ihrem Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure noch zurückbleibt. Die vollständige Trocknung mit Phosphorpentoxyd vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Mehrgehalt der Gase an Wasser, als dem Trocknungsgrade mit konzentrierter Schwefelsäure entspricht, wirkt sehr schädlich.

4. Der Gesamtvorgang der Reaktion läßt sich im Sinne der Theorie von Nernst und Brunner in zwei Teilvorgänge, einen physikalischen Diffusionsvorgang und einen chemischen Verunreinigungsvorgang zerlegen.

5. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten ergibt in den untersuchten Temperaturgrenzen von 310 bis 510° für je 10° Temperatursteigerung die Werte 1,4 bis 1,1, wodurch der Diffusionsvorgang als langsam verlaufender Teilvorgang erscheint.

6. Schwefelsäureanhydrid übt einen stark hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion aus, der durch Beeinflussung des Diffusionsvorganges infolge seiner höheren Dichte und Beteiligung an der Bildung der Gashaut, wegen seiner leichten Kondensierbarkeit zu erklären ist. In gleichem Sinne erweist sich die Kohlensäure als reaktionshemmend.

7. Zumischung von überschüssigem Schwefeldioxyd oder Sauerstoff ergibt eine Steigerung der Geschwindigkeit gegenüber den hochprozentigen stöchiometrischen Gemischen. — Die im Sinne der Hypothese von Guldberg und Waage geforderte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit übt auch einen Einfluß auf die Geschwindigkeit des gekoppelten Diffusionsvorganges aus.

Weitere Beiträge zur Theorie der Platinkontaktwirkung finden sich in den weiter unten folgenden Originalmitteilungen von Dr. C. Krauß, von den

Farbwerken in Höchst. Hier sei nur bemerkt, daß diese (in den englischen Patenten von 1901 niedergelegten) Ausführungen in Brodes Abhandlung[1]) gleichfalls berührt und für sehr wesentlich anerkannt werden. An dieser Stelle sei nur folgendes aus Brodes Abhandlung hervorgehoben. Man hat bisher keinen Katalysator gefunden, der unter 200° überhaupt irgend eine merkliche Bildung von SO_3 herbeiführt. Auch zwischen 400 und 500° vermag einzig fein verteiltes Platin dies mit einer Geschwindigkeit zu tun, die technische Anwendung gestattet. Bei 400° beginnt aber die Gegenreaktion, durch die das SO_3 wieder zerfällt, und ist bei 1000° fast quantitativ. Während also die Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht (bei 500° ist sie für Platin 200mal größer als bei 400°), so verschiebt sich das Gleichgewicht dabei zuungunsten des zu gewinnenden Produktes. Die Technik kann aber aus Rücksicht auf die Geschwindigkeit nicht bei einer Temperatur arbeiten, bei der die Reaktion vollständig wird. Um nun möglichst quantitativen Umsatz in kurzer Zeit zu erzielen, muß man die Konsequenzen aus dem Massenwirkungsgesetze ziehen; d. h. man muß entweder die Konzentration des verschwindenden Stoffes erhöhen, oder diejenige des entstehenden Stoffes vermindern. Das erstere kann man nicht beliebig tun; das Schwefeldioxyd ist gegeben, und man kann nur die Menge des Sauerstoffs erhöhen; das D. R.-P. Nr. 108446 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (vgl. später) hat in der Tat zuerst auf empirischem Wege erkannt, daß eine Verdünnung der Röstgase mit Luft bis zu 2 oder 3 Mol.-Proz. SO_2 günstig wirkt. Weiter kann man aber aus praktischen Rücksichten nicht gehen, und auch theoretisch würde die Ausbeute dann nur sehr wenig gesteigert werden, solange man mit Luft, nicht mit reinem Sauerstoff arbeiten muß. Der Ausbeutekoeffizient ist nämlich der Quadratwurzel des Sauerstoffgehaltes proportional, steigt also nur auf das Doppelte, wenn die Sauerstoffkonzentration auf das Vierfache steigt. Man muß also nach der anderen Richtung vorgehen, d. h. man muß die Konzentration des entstehenden Stoffes, des Schwefeltrioxyds, vermindern, indem man ihn irgendwie, kontinuierlich oder sukzessive, aus dem Reaktionsgemisch wegnimmt; denn wird das Gleichgewicht immer wieder gestört, so tritt wieder Reaktion ein, und wir können schließlich auch bei ungünstiger Gleichgewichtslage alles SO_2 in SO_3 umwandeln. Man braucht deshalb nicht bei dem Temperaturoptimum, für die Platinkatalyse also 450°, zu arbeiten, sondern kann bei Anwendung jenes Verfahrens bedeutend darüber gehen und dadurch in gleicher Zeit mit denselben Apparaten viel mehr Produkt erzielen, sowie auch statt des teueren Platins mit billigen, erst bei höheren Temperaturen wirksamen Kontaktsubstanzen arbeiten. Man wird den ersten Umsatz bei hohen Temperaturen und entsprechenden Geschwindigkeiten vor sich gehen lassen, und wenn für diese eine Gleichgewichtslage erreicht ist, auf tiefere übergehen, um die Ausbeute zu vervollkommnen.

Herr Dr. Brode hat die Güte gehabt, mir folgende Rechnungen über die Maximalausbeuten bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid für dieses Werk zur Verfügung zu stellen, die auf den von Knietsch mittels Platinasbest erhaltenen und graphisch dargestellten Resultaten[2]) beruhen. Man ersieht, daß er bei Temperaturen über 450° den Gleichgewichtszustand für $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ erreicht hatte, da die Aus-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1081. — [2]) Ber. **34**, 4098.

beute nach längerer Zeit oder bei Anwendung von mehr Kontaktmasse sich nicht änderte. Für die niedrigeren Temperaturen war das Gleichgewicht noch nicht erreicht, da die Ausbeuten hier noch allmählich stiegen. Da Knietsch von Gasen mit 7 Vol.-Proz. SO_2, 10 O_2, 83 N_2 ausging, so können wir für die Temperaturen von 450° an die Gleichgewichtskonstante nach der bekannten Formel berechnen.

In der folgenden Tabelle stehen in Spalte II die von Knietsch gefundenen Ausbeuten (abgelesen aus den Kurven), in III das sich daraus ergebende Verhältnis $[SO_3]:[SO_2]$, in IV, V, VI die Konzentrationen der einzelnen Gase in der Gleichgewichtslage, ausgedrückt in Volum-Prozenten, ebenso wie die Konstante.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Temperatur Grad	Ausbeute $\frac{100\,SO_2}{SO_3 + SO_2}$ Proz.	$\frac{SO_3}{SO_2}$	SO_3 Vol.-Proz.	SO_2 Vol.-Proz.	O_2 Vol.-Proz.	konstant
450	98	49	6,86	0,14	6,6	364
500	95	19	6,65	0,35	6,7	54
600	80	4	5,60	1,4	7,2	2,2
700	58	1,4	4,13	2,87	7,9	0,25
800	35	0,54	2,45	4,55	8,8	0,033
900	15	0,18	1,05	5,95	9,5	0,0034

Mit Hilfe der nunmehr ermittelten Gleichgewichtskonstante können wir die Ausbeuten berechnen, die unter gegebenen Bedingungen der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration in maximo, d. h. wenn der Gleichgewichtszustand wirklich erreicht ist, erhalten werden können. Dieser Zustand ist von der Kontaksubstanz unabhängig [1]).

Für jede Temperatur gilt die Beziehung $\sqrt{K[O_2]} = \frac{[SO_3]}{[SO_2]}$. Daraus ergibt sich die Ausbeute in Prozenten:

$$\frac{100\,[SO_3]}{[SO_3] + [SO_2]} = \frac{100\sqrt{K[O_2]}}{1 + \sqrt{K[O_2]}}.$$

Die folgende Tabelle zeigt in I die in Ludwigshafen mit technischen Röstgasen von 7 Vol.-Proz. SO_2, 10 Proz. O_2, 83 Proz. N_2 experimentell erhaltenen Resultate, in II die für großen Luftüberschuß, bei einer Sauerstoffkonzentration im Gleichgewicht = 16 Vol.-Proz. berechneten Ausbeuten, in III die aus einem Gemenge von 7 Vol.-Proz. SO_2 und 93 Proz. reinem Sauerstoff (O_2 Konzentration im Gleichgewicht etwa 90 Proz.) in maximo erhaltbaren Ausbeuten (s. Tab. a. f. S.).

Interessante Betrachtungen über die Bedingungen, welche jede Kontaktmasse erfüllen muß, sind auch von Keppeler [2]) angestellt worden. Außer der Eigenschaft, zwei Oxydationsstufen zu bilden, deren höhere bei bestimmter

[1]) van 't Hoff, Vorlesungen über chem. Dyn. **1**, 211. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 809.

Temperatur	I		II		III	
	Technische Röstgase		Röstgase mit Luftüberschuß		Verbrennung von Schwefel mit reinem Sauerstoff	
Grad	$\frac{SO_3}{SO_2}$	Ausbeute Proz.	$\frac{SO_3}{SO_2}$	Ausbeute Proz.	$\frac{SO_3}{SO_2}$	Ausbeute Proz.
450	48	98	76	98,7	181	99,5
500	19	95	29,3	96,7	70	98,6
600	4	80	5,8	86	14	93
700	1,4	59	2,0	67	4,7	81
800	0,54	35	0,73	42	1,7	63
900	0,18	15	0,23	19	0,55	36

Temperatur durch SO_2 reduziert, und deren niedere bei derselben Temperatur durch Sauerstoff momentan oxydiert wird[1]), kommt noch eine weitere Eigenschaft in Betracht, in erster Linie bei den Körpern, welche Sulfate bilden, wie dem Eisenoxyd. Beim Erhitzen der Sulfate beginnen die Sulfate bei einer bestimmten Temperatur Molekel von SO_3 auszustoßen, und die Neigung dazu steigt mit der Temperatur. An jedem bestimmten Punkte werden SO_2-Molekel so lange entweichen, bis der SO_3-Dampf in dem Raume über dem Sulfat dieselbe Spannung hat, wie diejenige, mit der sich das SO_3 von dem Metalloxyd abzutrennen trachtet, so daß Gleichgewicht eintritt. Bei Zutritt neuer Molekel von SO_3 von außen wird mehr Sulfat entstehen, und ebenso wird umgekehrt bei Zutritt einer an SO_3 ärmeren Atmosphäre das Sulfat wieder SO_3 abgeben, und bei Fortsetzung dieses Vorganges wird schließlich nur Oxyd zurückbleiben. Man braucht also gar nicht bei einer Temperatur zu arbeiten, bei der die Zersetzung des Sulfates eine vollkommene, also die Zersetzungsspannung gleich einer Atmosphäre ist; man kann vielmehr Anhydrid über ein Metall oder Metalloxyd hinweg führen, wenn nur der Partialdruck seines Dampfes geringer ist als die Zersetzungsspannung des Sulfates bei jener Temperatur. Mit der Verdünnung des Röstgases tritt also eine Verminderung der Temperatur ein, bei der eine Einwirkung des SO_3-Dampfes auf die Kontaktmasse stattfindet. Arbeitet man z. B. mit einem Röstgase, das 8 Proz. SO_3-Dampf liefern kann, so genügt eine Temperatur, bei der die vom Sulfat ausgestoßenen SO_3-Dämpfe eine Spannung von 0,08 Atm. haben, die weit unter der Temperatur liegt, bei der eine vollkommene Dissoziation des Sulfates eintritt. Zu alledem kommt natürlich die von Knietsch ausführlich behandelte Dissoziation des SO_3 selbst hinzu. — Für trockenes Ferrisulfat fand Keppeler, daß seine SO_3-Spannung bei 400° noch nicht merklich ist und erst bei 500° bestimmbar wird. Weit über diesen Punkt brauche man wohl nicht hinauszugehen, wenn man mit sehr verdünnten Röstgasen (2 bis 3 Proz. SO_2) arbeitet, weil dann die zur Sulfatbildung nötige Temperatur bedeutend sinkt; ferner wirkt dann der große Sauerstoff nützlich im Sinne des Massenwirkungsgesetzes, und schließlich verteilt sich die Reaktionswärme auf größere Masse, so daß nur eine geringe Temperatursteigerung eintritt.

[1]) Auch bei Platin trifft dies zu; vgl. den S. 1278 angeführten Aufsatz von Engler und Wöhler.

Keppelers weitere Arbeiten über die katalytische Wirkung des Eisenoxyds bei der Bildung von SO_3 findet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, S. 532 ff. u. 557 ff. und in Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 89 ff. (1908). Es fand, daß es entschieden vorteilhaft ist, die katalytische Wirkung in zwei Stadien vorzunehmen, wovon das erste durch Platin selbst bei höheren Temperaturen durchgeführt werden kann; das zweite Stadium soll bei 450 bis 500° stehen bleiben. Das Ausbringen ist fast quantitativ. Er maß die Dissoziationstension von Ferrisulfat sowohl in einem Stickstoff-, wie auch in einem Sauerstoffstrome; die letztere ist viel geringer als die erstere; ferner ermittelte er die besten Bedingungen, um SO_3 aus Röstgasen mit 7 Proz. SO_2, 10 Proz. O und 83 Proz. N herzustellen. Er fand als Temperaturoptimum 665° und vergleicht seine Resultate sowohl mit den bei anderen Laboratoriumsuntersuchungen wie auch mit den im großen (soweit man diese in Erfahrung bringen kann) erhaltenen. Was das Wesen der Eisenoxydkatalyse betrifft, so hält er es für sehr wahrscheinlich, daß sie durch eine Kondensation von SO_2 auf der Oberfläche des Eisenoxyds, durch „Adsorption", zustande kommt. Das Arsentrioxyd der Röstgase wird in dem Eisenoxyd als Pentoxyd zurückgehalten. Es entsteht mehr SO_3 als sich mit dem Eisenoxyd verbinden könnte, was die Annahme widerlegt, wonach der katalytische Prozeß auf der untermediären Bildung von Ferrisulfat beruhe. — Keppelers Ansichten werden in dem weiter unten erwähnten Aufsatze von Wöhler, Plüddemann und Wöhler einer Kritik unterzogen.

Bodländer und Koeppen[1]) haben über die Geschwindigkeit der Bildung von SO_3 durch den Kontaktprozeß gearbeitet. Da die Temperatur, bei der jene Bildung mit einer für technische Zwecke genügenden Schnelligkeit vor sich geht, derjenigen nahesteht, bei der eine merkliche Dissoziation des SO_3 eintritt, so muß der technische Prozeß bei einer Temperatur geführt werden, bei der die Bildungsgeschwindigkeit die größtmögliche unter kleinstmöglicher Dissoziation ist. Die Bildungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen, in Gegenwart von Platindrahtnetz als Katalysator, wurde gemessen durch die Verminderung des Druckes, den die Gasmischung bei konstantem Volum und konstanter Temperatur nach der Gleichung $SO_2 + O = SO_3$ zeigte. Wenn man zu dem stöchiometrischen Gemische von SO_2 und O verschiedene Mengen von N fügt, so ist die Bildungsgeschwindigkeit des SO_3 abhängig von dem ursprünglichen Partialdruck der Gase, dem Grade der Verdünnung mit N. Die Gegenwart von SO_3 verzögert die Reaktion direkt, abgesehen von der Verdünnung derselben; ein Überschuß von O und SO_2 steigern sie qualitativ und auch annähernd quantitativ, und zwar SO_2 mehr als O, wie die Theorie voraussieht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit dem Steigen der Temperatur (1,42 mal für je 10°), aber dies drückt die Maximalausbeute von SO_3 herab. Ein Luftüberschuß verändert das Gleichgewicht zugunsten der Bildung von SO_3 und vermehrt auch deren Geschwindigkeit; daher kann man auch bei höheren Temperaturen durch größeren Luftüberschuß eine gute Ausbeute erlangen, wie es in der wirklichen Praxis geschieht. — Bodländer hat über diesen Gegenstand auch bei dem 5. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie im Jahre 1904 eine Mitteilung gemacht[2]).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 559, 698, 787 (1903). — [2]) Verhandlungen dieses Kongresses **4**, 624.

Küster[1]) stellte eine Reihe von Versuchen über die verschiedenen Kontaktsubstanzen an, für die er besondere Apparate konstruierte, wie ein Gasometer, in dem die Gase nur mit Quecksilber in Berührung kommen, so daß kein SO_2 usw. durch Wasser absorbiert werden kann, und einen besonderen Heizofen für das Kontaktrohr. Aus seinen Versuchen zieht er folgende Schlüsse: 1. Platin, Vanadiumpentoxyd und Eisenoxyd ergeben für gleiche Temperaturen dieselben Gleichgewichte zwischen SO_2, O und SO_3. 2. Das Platin ist von den drei genannten Katalysatoren der bei weitem wirksamste, der einzige, der in technisch in Betracht kommender Zeit die Gleichgewichte zu erreichen gestattet. 3. Wasser beeinflußt die katalytische Wirksamkeit von Eisenoxyd und Vanadinpentoxyd sehr stark, derart, daß es für beide Katalysatoren ein Optimum der Trocknung gibt. Dieses Optimum ist definiert durch den Trocknungsgrad, den man durch die gewöhnliche konzentrierte reine Schwefelsäure des Handels erreicht. 4. Eisenoxyd ist ein gegen mechanische und chemische Einflüsse recht empfindlicher Katalysator, der namentlich auch durch steigende Mengen von Arsen mehr und mehr vergiftet wird. Vanadiumpentoxyd zeigt eine scheinbar unbegrenzt lange unverändert bleibende Wirksamkeit.

Bodenstein und Pohl[2]) haben über den vorliegenden Gegenstand folgende Resultate erhalten. Sie stellten fest, daß das Gleichgewicht der katalytischen Bildung von SO_3 ganz entschieden den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes und der Thermodynamik entspricht, und sie führen an, daß die von Lunge und Reinhardt[3]) praktisch erhaltenen Resultate hiermit übereinstimmen, nicht aber die Resultate von Bodländer und Köppen, sowie die von Küster (s. unten). Folgende auf Grund ihrer Messungen entworfenen Tabellen geben eine gute Idee von der Tragweite ihrer Untersuchung.

1. Bildung von Schwefeltrioxyd aus einem stöchiometrischen Gemische von SO_2 und O in Verdünnung mit Stickstoff.

Nr.	N_2 Proz.	SO_2 Proz.	O_2 Proz.	400^0	500^0	600^0	700^0	800^0	900^0
1	0	66,67	33,33	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
2	79,00	14,00	7,00	96,3	84,7	62,2	35,2	18,3	8,2
3	84,85	10,10	5,03	95,7	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
4	89,50	7,00	3,50	93,2	81,2	55,5	28,5	12,9	6,0
5	97,00	2,00	1,00	92,7	73,2	43,0	18,4	7,5	3,3

2. Bildung von SO_3 aus SO_2 und O ohne Stickstoff.

Nr.	N_2	SO_2	O_2	400^0	500^0	600^0	700^0	800^0	900^0
1	0	66,67	33,33	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
6	0	33,33	66,67	99,7	97,3	88,5	60,6	40,4	22,0
7	0	14,00	86,00	99,8	97,9	90,3	69,8	43,9	24,4
8	0	7,00	93,00	99,8	98,1	90,5	70,7	44,9	25,3
9	0	2,00	98,00	99,8	98,2	90,8	71,2	45,5	25,6

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 453 (1904). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, S. 373 ff. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, S. 1041; oben S. 1289.

3. Bildung von SO_3 aus Röstgasen in Verdünnung mit Luft.

Nr.	Luft Proz.	N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
3	0	84,85	10,10	5,05	96,2	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
10	1,444	83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5	9,8
11	2,104	81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2	11,7
12	3,944	80,00	2,00	18,00	99,5	95,6	80,5	51,3	26,3	12,9

Vgl. auch Bodenstein und Finck[1]) und Bodenstein und Kranendieck[2]).

Lucas[3]) stellte eine Untersuchung über den SO_3-Kontaktprozeß durch manometrische Methoden an. Er fand, daß die Ausbringen bei einer Mischung von SO_2 und O_2 nach stöchiometrischen Verhältnissen besser als bei „idealem" Röstgase mit 11,69 Proz. SO_2, 5,85 Proz. O_2, 82,46 Proz. N_2 seien. Der Zusatz von ein wenig Luft zu dem letzteren steigert sofort die Ausbeute, aber vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine wichtige Abhandlung über den Kontaktprozeß ist von Lothar Wöhler, Foß und Plüddemann in den Berl. Ber. 1906, S. 3538 ff. veröffentlicht worden. Schwefeltrioxyd fängt über 450° an sich zu spalten[4]); daher müsse nach ihnen die Katalyse unterhalb 450° ausgeführt werden. Nach Knietsch zeigt Platin das Maximum einer katalytischen Wirkung bei 400°, und es ist daher in bezug auf Ausbringen im vorliegenden Falle der beste Katalysator. Die Ursache seiner katalytischen Wirkung ist noch nicht aufgeklärt. Engler und Wöhler[5]) hielten es für wahrscheinlich, daß das hypothetische Platinperoxyd als Zwischenprodukt gebildet werde, aber später zeigte Wöhler[6]), daß diese Annahme unnötig sei, da das gewöhnliche Platinmonoxyd, PtO, schon die erforderliche starke Oxydationskraft besitzt und da die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd viel schneller durch Platinschwarz als durch Platinoxyde bewirkt werde. PtO wird durch SO_2 schon bei 130°, lebhafter bei 200°, und sehr schnell bei 400° reduziert. Versuche erwiesen, daß unter identischen Bedingungen der Temperatur und der Geschwindigkeit des Gasstromes das PtO zuerst nur etwa ein Fünftel der Wirkung des metallischen Platins hat, aber weiterhin wächst die Wirkung des PtO bis zu der des Platins, und es wurde nachgewiesen, daß dies in demselben Verhältnisse eintrat, wie das PtO durch die Kontaktmischung zu metallischem Pt reduziert wurde. In ganz gleicher Weise verhält sich Palladium. Das Maximum der Kontaktausbeute liegt bei Anwendung von Platin bei 400°, bei Palladium bei 700° und Iridium steht in der Mitte. Die Bildung eines exothermischen Oxyds der Platingruppe als aktives Zwischenprodukt bei dem Kontaktprozesse ist ausgeschlossen, aber ein endothermisches Oxyd könnte diese Wirkung ausüben. Es bestehen einige Anzeichen dafür, aber die Sache muß weiter untersucht werden. — Wir müssen auf das Original verweisen für die Beschreibung der Versuche,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 1—45 (1907). — [2]) Ebend. **80**, 148—158 (1912). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, S. 457. — [4]) Knietsch, Berl. Ber. 1901, S. 4099, s. oben 1285. — [5]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1901, S. 1. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, S. 844.

die angestellt wurden über die katalytische Wirkung von Pt, PtO und PtO_2, von Pd und PdO, über die Wirkung von Pd in Kontaktmischungen bei 808° und über die Vergleichung der katalytischen Wirkung von metallischem Pt, Pd und Ir.

Eine Fortsetzung dieser Arbeit geben L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler in Zeitschr. phys. Chem. **62**, 641—677 (1908). Eine Vergleichung der Kontaktwirkung von Cr_2O_3, CuO, Cupro- und Cuprichromit, F_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 und der Oxyde von Th, Cl und Ti zeigte, daß die Kurven, welche das Verhältnis der wirklichen zu der theoretischen Ausbeute für das Temperaturgleichgewicht ausdrücken, sämtlich einen ähnlichen Verlauf nehmen und mit der Temperatur steigen, ohne zu einem Maximum zu kommen. Die Sinterung der Oberfläche der Kontaktsubstanz stellte sich als ein wichtiger Vorgang für diese Wirkung heraus, und gewisse anscheinende Maxima wurden als in Wirklichkeit dieser Ursache entspringend gefunden. Der Einfluß der Oberfläche wurde nicht proportional der Größe der Teilchen gefunden. Im Falle von verschiedenartig dargestellten oder behandelten Proben derselben Substanz wurden ihre Adsorptionskräfte als proportional zu der Wirksamkeit ihrer Kontaktwirkung gefunden; aber dieses Verhältnis ist nicht vorhanden, wenn man verschiedene Substanzen miteinander vergleicht. Die Veränderungen der Absorption und Konzentration hängen von der adsorbierenden Substanz ab; der Exponent der Adsorption schwankt zwischen 0 und 1. Die Wirkung der Kontaktsubstanzen im Schwefelsäureprozeß läßt sich erklären durch die Annahme der intermediären Bildung einer festen Lösung der Gaskomponenten, sei es die von Gas oder einer festen chemischen Verbindung.

Eine ganz neue Theorie der katalytischen Umwandlung von Schwefeldioxyd in Trioxyd durch die Vermittelung von Platin als Katalysator wird von H. Wieland aufgestellt [1]). Er fand, daß beim Überleiten von feuchtem Schwefeldioxyd über Palladiumschwarz unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff sofortige Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwickelung stattfindet, so daß man dann im Palladium eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure findet, die nur durch Dehydrierung der schwefligen Säure nach der Gleichung: $O_2S\begin{matrix}-H\\-OH\end{matrix} \longrightarrow SO_3 + H_2$; $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$ entstanden sein kann. Der zu erwartende Wasserstoff wurde allerdings nicht gefunden, wohl aber Schwefel, jedenfalls entstanden durch die Reduktionswirkung des Palladiumwasserstoffs auf Schwefeldioxyd, welche Wirkung Wieland auch direkt experimentell feststellte; dieser Schwefel, der sich mit dem Palladium verbindet, macht es bald unwirksam als Katalysator. Diese Beobachtungen verwertet er nun zu folgender Theorie der Überführung von SO_2 in SO_3 durch Luftsauerstoff unter Anwendung von Platin als Katalysator. Er verwirft die gewöhnliche Annahme, wonach der Sauerstoff durch das Metall aktiviert werde und daß so die Reaktion: $2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$ zustande komme. Es war ja schon längst bekannt, daß die völlig trockenen Gase durch Platin nicht katalytisch vereinigt werden (vgl. dazu die schon in unserer früheren Auflage angeführten Untersuchungen von Russell und Smith, oben S. 1279, und den aus meinen angestellten Untersuchungen gezogenen Schluß, oben S. 1290, wonach eine Spur von Wasser, wie sie bei der Trocknung

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1912, S. 685 ff.

durch konzentrierte Schwefelsäure in den Gasen noch zurückbleibt, für die katalytische Vereinigung von $SO_2 + O$ notwendig ist, während allerdings größere Mengen von Feuchtigkeit die Wirkung eines Kontaktgiftes haben, womit auch Berl, oben S. 1290 und Küster, oben S. 1295, übereinstimmen). Wieland faßt daher den Kontaktprozeß nicht als eigentliche Oxydation, sondern als Dehydrierung auf und stellt dafür folgende Gleichungen auf:

1. $SO_2 + H_2O = SO_3H_2$; 2. $SO_3H_2 \longrightarrow SO_3 + H_2$; 3. $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$.

Die Rolle des Sauerstoffs bestände also darin, daß er nach 3. den in 2. abgespaltenen Wasserstoff sofort verbrenne und das hier gebildete Wasser, das als zweiter Katalysator wirke, immer wieder dem SO_2 zuführe, so daß 1. zustande kommt.

A. E. Lange[1]) zeigte, daß Zucker ein negativer Katalysator ist, der den Betrag des aus SO_2 durch Kupfersulfat katalytisch hergestellten SO_3 auf die Hälfte oder selbst auf ein Neuntel herabsetzen kann.

Der Vortrag von Caspari[2]) enthält nichts wesentlich Neues.

Gegenwärtiger Stand der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure durch Kontaktverfahren.

In Deutschland bestanden im Jahre 1912 acht Fabriken von Oleum bzw. Schwefelsäure, die ganz und gar nach Kontaktverfahren arbeiteten, und 15 Fabriken, die neben diesen noch Bleikammerbetrieb besaßen.

In England soll nach dem 49. Berichte der Alkali-Inspektoren (für das Jahr 1912), S. 5, die überraschend große Zahl von 89 Fabriken nach Kontaktverfahren gearbeitet haben.

In Schweden wird seit 1910 so viel rauchende Säure hergestellt, daß die früher bedeutende Einfuhr davon gänzlich in Fortfall gekommen ist[3]).

Holland besitzt nach Chem.-Ztg. 1913, S. 421 eine Kontaktschwefelsäurefabrik.

Von den gegenwärtig betriebenen Anlagen dieser Art werden die meisten noch geheim gehalten, und die von den betreffenden Fabriken entnommenen Patente gestatten meist keinen Einblick in die wirklich ausgeübten Verfahren. Doch sind über einige derselben ausführliche Mitteilungen gemacht worden, die den nun folgenden Beschreibungen zugrunde liegen.

I. Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Das Folgende ist größtenteils dem Vortrage entnommen, den der Erfinder des Verfahrens, Dr. R. Knietsch, am 19. Oktober 1901 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat und der in deren Berichten für 1901, **34**, 4069 ff. abgedruckt ist. Es sind jedoch auch aus den Patentschriften durch [ ] kenntlich gemachte Ergänzungen dazu gegeben, während sonst die eigenen Worte von Knietsch gebraucht werden. Die außerordentliche Bedeutung seiner Arbeiten für die Theorie und Praxis des Kontakt-

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Zuckerind. 1912, S. 355. — [2]) Angeführt in Chem. Trade Journ. **54**, 336 (1914). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S 721.

verfahrens wird dadurch am besten nachgewiesen werden, und eine ausführliche Wiedergabe jenes Vortrages ist um so mehr am Platze, als dieser Vortrag ein Dokument von bleibendem historischen Werte darstellt.

Die Lösung des Problems, Röstgase vollkommen durch Kontaktwirkung in Schwefelsäure überzuführen, galt zu jener Zeit (d. i. um 1888) nach allem, was man hierüber praktisch und theoretisch wußte, als aussichtslos. Als Knietsch dennoch in der Fabrik in Ludwigshafen an diese Aufgabe herantrat, waren es hauptsächlich theoretische Betrachtungen, welche die Möglichkeit der Erreichung des großen Zieles als nicht aussichtslos erscheinen ließen.

Bekanntlich enthalten die den Kammerprozeß verlassenden Gase immer noch 6 Vol.-Proz. Sauerstoff. Ein solcher Überschuß an Sauerstoff mußte bei gleichbleibendem Röstverfahren natürlich auch bei jedem mit Röstgasen arbeitenden Kontaktverfahren vorhanden sein, und es war nicht verständlich, warum trotz eines solchen Überwiegens des Sauerstoffs die Reaktion nicht quantitativ verlaufen sollte. Diese Frage wurde experimentell mit absichtlich stark verdünnten Gasen geprüft, indem reines Schwefeldioxyd mit Luft stark verdünnt wurde, und es konnte festgestellt werden, daß ein vollkommener Stillstand der Reaktion unter gewissen Umständen erst sehr nahe dem quantitativen Umsatze erfolgte. Es zeigte sich überraschenderweise, daß eine noch so starke Verdünnung mit Luft fast gar keinen Einfluß auf die Überführung des vorhandenen Schwefeldioxyds in Schwefelsäureanhydrid ausübte, ja es schien sogar, daß diese sich in dem Maße steigerte, als durch die Verdünnung das relative Verhältnis zwischen Sauerstoff und Schwefeldioxyd zugunsten des Sauerstoffs in dem Gasgemische verschoben wurde. Hieraus folgte, daß die bisherige Anschauung, wonach verdünnende Gase auf den Verlauf des Kontaktprozesses ungünstig einwirken sollten, einer kritischen Nachprüfung bedurfte.

Die Versuche wurden nunmehr auf die Verhältnisse der Praxis, nämlich auf Röstgase selbst, übertragen. Zu diesem Zwecke wurden Röstgase durch eine lange bleierne Leitung direkt vom Kiesofen in das Laboratorium geleitet, wobei die Bleileitung wie ein langer Flugstaubkanal wirkte und das Röstgas möglichst von allen mechanischen Verunreinigungen, wie Asche, Flugstaub usw., befreite. Außerdem wurden die Gase noch durch mehrere Flaschen mit Schwefelsäure gesogen, bevor sie in das die Kontaktmasse enthaltende Rohr eintraten. Das Resultat war ein nicht wenig erfreuliches, indem auf diesem Wege fast ebenso günstige Resultate erhalten wurden, als vorher mit einer künstlichen Gasmischung.

Eine Verminderung der Kontaktwirkung konnte bei diesen Versuchen, obgleich sie mit der gleichen Kontaktmasse über mehrere Tage sich erstreckten, nicht beobachtet werden, so daß die Hoffnung tatsächlich berechtigt erschien, auf diese leicht ausführbare Weise Schwefelsäure direkt aus den Röstgasen nahezu quantitativ erzeugen zu können. Es wurden deshalb die Versuche nunmehr in den großen Maßstab übertragen. Hier aber stellte es sich nun bald heraus, daß die Wirksamkeit der Kontaktmasse nach längerem Gebrauch nicht Stand hielt und schließlich ganz erlosch. Das Resultat blieb das gleiche, als die Röstgase nicht nur genau so wie bei den Versuchen im Laboratorium in langen Kanälen abgekühlt und wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen wurden, sondern außerdem noch trockene Koks- und Asbestfilter passierten und somit als so rein, wie technisch möglich, anzusehen waren.

Die Versuche im großen Maßstabe mußten deshalb als gescheitert betrachtet werden.

Wenngleich durch diese unvermuteten Mißerfolge die Zuversicht auf ein Gelingen stark erschüttert war, so wurden doch weitere Laboratoriumsuntersuchungen angestellt, um den Grund des langsamen, aber scheinbar unaufhaltsamen Rückganges der Kontaktwirkung klarzustellen.

Bei diesen Versuchen wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß es Substanzen gibt, die schon in äußerst geringer Menge die katalytische Wirkung des Platins in außerordentlich hohem Maße zu beeinträchtigen imstande sind. Zu diesen Substanzen gehört in erster Linie das Arsen, sowie Quecksilber und Phosphor [1]), während Antimon, Wismut, Blei, Eisen, Zink und sonstige bei dem Röstprozeß noch in Frage kommende Substanzen nur insofern schädlich wirkten, als sie, in großer Menge zugeführt, naturgemäß die Kontaktmasse mechanisch einhüllten und verstopften. Die schädliche Wirkung des Arsens allein erwies sich z. B. als so groß, daß hiervon schon 1 bis 2 Proz. des in der Kontaktmasse enthaltenen Platins genügten, um sie gänzlich unwirksam zu machen [2]). Durch diese Untersuchungen war also unumstößlich festgestellt worden, daß es in der Tat Körper gibt, die eine spezifische, man möchte fast sagen, „giftartige" Wirkung auf den Kontaktprozeß auszuüben vermögen. Es fragte sich daher, ob in den verwendeten Röstgasen trotz der oben beschriebenen Reinigung etwa dennoch derartige Körper enthalten waren. In der Tat konnte festgestellt werden, daß der in ihnen befindliche, nicht niederschlagbare, weißliche Nebel von Schwefelsäure in der Hauptsache noch Arsen enthielt.

Wenn nun durch diese Erkenntnis der Grund der Mißerfolge auch einigermaßen aufgeklärt erschien, so war doch andererseits kein Mittel zur Abhilfe bekannt. Denn zu jener Zeit galt die völlige Niederschlagung der weißlichen Nebel, des sogenannten Hüttenrauches, nach Ansicht der hervorragendsten Sachverständigen als technisch unmöglich (vgl. Schnabels Hüttenkunde 1890, S. 500).

Obgleich somit die Aussichten auf ein schließliches Gelingen nach so langen, mühevollen Arbeiten sehr gering geworden waren, so wurde doch, nachdem einmal die schädlichen Ursachen erkannt waren, mit frischen Kräften an die Lösung der neuen Aufgabe herangetreten, die Röstgase von allen Verunreinigungen vollständig zu befreien, so daß schließlich nur ein Gemisch von absolut reinen Gasen, nämlich von Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Stickstoff, übrig bleiben mußte.

Mit einem enormen Aufwande von Zeit, Mühe, Kosten und Geduld wurden Versuche an Versuche gereiht, um dieses große Ziel zu erreichen, und es kann wohl ohne Überhebung gesagt werden, daß es eine der schwierigsten Aufgaben der fortschreitenden Industrie gewesen ist, die gelöst werden mußte, um die bekannte Revolution in der Schwefelsäureindustrie zu ermöglichen.

---

[1]) Bei genauerer Untersuchung der schädlichen Wirkung des Phosphors stellte es sich später heraus, daß auch diese nur auf einen Arsengehalt zurückzuführen ist. — [2]) Winteler (Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1655) wollte das Verdienst der Entdeckung des schädlichen Einflusses des Arsens in dem Platinkontaktverfahren für Clemens Winkler in Anspruch nehmen. Dem widerspricht aber die Badische Anilin- und Sodafabrik (ebend., S. 1902) ganz entschieden und vindiziert diese Entdeckung für Knietsch.

Es würde zu weit führen, in die Einzelheiten der Versuche näher einzugehen. Erforderte es doch auch nach Einführung in den Großbetrieb immer noch mehrjähriger angestrengter Tätigkeit, bis auch hier die sichere Reinigung der Röstgase als gelungen zu betrachten war. Die Schwierigkeit der Aufgabe lag hauptsächlich darin, daß es sich fortwährend um einen aufreibenden Kampf mit einem sozusagen unsichtbaren Feinde handelte, und daß jeder Fehlgriff sich mit einer dauernden Schädigung der ganzen Betriebsanlage in bezug auf die Ausbeute rächte. Das (im D. R.-P. Nr. 113 933 von 1898 niedergelegte) Resultat dieser Arbeiten war, daß es in der Tat möglich ist, die Röstgase von allen ihren Verunreinigungen vollkommen zu befreien, wenn sie nach geeigneter Behandlung und Abkühlung einer systematatisch fortgesetzten innigen Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure unterworfen werden. Diese ist fortzuführen, bis die optische und chemische Untersuchung der Gase ihre vollkommene Reinheit von allen schädlichen Beimengungen ergibt. Wie diese innige Berührung mit den reinigenden Flüssigkeiten erreicht wird, ist für den schließlichen Erfolg gleichgültig. So wurden intensive Waschungen und nasse Filtration für sich oder in Kombination mit gleichem Erfolg angewandt. Nur einige der Schwierigkeiten, die bei der Einführung der Gasreinigung in den Großbetrieb auftraten, seien besonders erwähnt.

Für das gute Gelingen hatte es sich als zweckmäßig herausgestellt, die Gase langsam abzukühlen. Es ist nämlich eine höchst merkwürdige und noch nicht zureichend erklärte Erscheinung, daß die Schwefelsäurenebel der Röstgase weit schwieriger niederschlagbar sind, wenn sie rasch, als wenn sie langsam gekühlt werden.

Zu letzterem Zweck bedurfte man nun langer, eiserner, durch Luft kühlbarer Leitungen. Nach dem damaligen Stande der Kenntnisse konnten solche auch keine schädliche Einwirkung auf den Kontaktprozeß ausüben, denn die in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure hat bei Anwendung trockener Kiese eine Konzentration von über 90 Proz. Schwefelsäure, so daß ein Angriff des Eisens höchstens unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu erwarten war, die an sich dem Prozeß nicht schädlich sein konnte.

Trotzdem nun die Röstgase vollkommen von mechanischen Verunreinigungen befreit waren, so daß die optische Probe, die zu jener Zeit allein noch als genügend betrachtet wurde, auch nicht im entferntesten die Gegenwart einer Verunreinigung verriet — die Gase wurden sogar, um ganz sicher zu gehen, durch nasse, nach Art der Filterpressen konstruierte Stofffilter filtriert —, so stellte es sich doch heraus, daß die Kontaktmassen zwar sehr langsam, z. B. erst nach Wochen oder Monaten, aber mit unfehlbarer Sicherheit ihre Wirksamkeit verminderten. Erst nach langen und schwierigen Arbeiten, und nachdem die Gegenwart von Arsen trotz anscheinend völliger Entfernung desselben durch den genannten Reinigungsprozeß durch Untersuchung des unwirksam gewordenen Platinasbestes mit Sicherheit konstatiert war, gelangte man zu der Vermutung, daß die Ursache all dieser Störungen auf die Einwirkungsprodukte der sich in den eisernen Kühlleitungen in geringer Menge kondensierenden Schwefelsäure zurückzuführen sei, und es wurde immer sicherer, daß sich hier ein arsenhaltiges Gas, wahrscheinlich Arsenwasserstoff, gebildet haben mußte.

Es wurde nun durch zweckentsprechende Einrichtungen dafür gesorgt, daß die sich kondensierende Schwefelsäure nicht mehr die eisernen Teile der

Vorkühlung treffen konnte, und von dieser Zeit an blieben die Kontaktöfen in ihrer Wirksamkeit unverändert. Es muß also bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Eisen entgegen der bisherigen Anschauung zum Teil doch Wasserstoff entwickelt werden, denn nur hierdurch kann Arsenwasserstoff entstehen.

Hiermit endete wohl der zäheste Kampf, der bei der Einführung des neuen Schwefelsäureverfahrens in den Großbetrieb überhaupt geführt worden ist. Doch dieser Kampf war noch nicht der letzte. Bei der Übertragung des Verfahrens in einen noch größeren Maßstab stellten sich von neuem Störungen in der Gasreinigung ein, deren Ursachen fast ebenso rätselhaft und nicht vorhersehbar waren, als die vorhin genannten.

Bei voller Ausnutzung der Kiesöfen traten Nebelbildungen auf, die jedem Versuche, sie niederzuschlagen, spotteten. Ihr Grund wurde schließlich nach langem Suchen in sehr geringen Mengen Nebel von unverbranntem Schwefel gefunden. Dieser Schwefel erwies sich ähnlich wie rasch abgekühlter Schwefelsäurenebel als nur außerordentlich schwer niederschlagbar. Wie aber sollte Schwefel schädlich wirken, da er doch im Kontaktapparate einfach zu Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd verbrennen mußte? Die Erklärung besteht darin, daß der Schwefelnebel sich wiederum als arsenhaltig erwies. Auch er mußte deshalb unbedingt entfernt werden.

Ein radikales Mittel hierzu wurde schließlich in einer gehörigen Mischung der noch heißen Röstgase gefunden, so daß die Verbrennung auch der letzten Spuren Schwefel gesichert war. Diese Mischung wird am zweckmäßigsten durch Einblasen von Wasserdampf vorgenommen, was noch weitere nicht minder wichtige Vorteile im Gefolge hat. Es wird nämlich die in den Gasen vorhandene gasförmige, hochprozentige Schwefelsäure verdünnt, wodurch sie sich weder in den Vorkühlungen kondensiert und diese alsdann auch nicht mehr unter Bildung von Arsenwasserstoff angreift, noch auch die bleiernen Hauptkühlungen infolge ihrer geringen Konzentration bei ihrer Verflüssigung zerstört. Außerdem wird hierdurch die Bildung harter Flugstaubkrusten in den Kanälen und Kühlanlagen verhindert, die sonst leicht zu Verstopfungen Anlaß geben.

[Nach D. R.-P. Nr. 113 933 besteht dieses Reinigungsverfahren wesentlich darin, daß man die heißen Gase unter Vermeidung der Bildung von Arsenwasserstoff abkühlt und einem besonders intensiven Waschprozeß bis zu der, durch besondere Endreaktion zu kontrollierenden, völligen Entfernung der staub-, nebel- und gasförmigen, schädlichen Stoffe unterwirft. Diese intensive Waschung kann dadurch erfolgen, daß man an Stelle des Kaminzuges Maschinenkraft zur zwangsläufigen Bewegung der Gase verwendet, und sie entweder zwingt, eine Reihe von Flüssigkeitswiderständen zu überwinden, oder dadurch, daß man gleichfalls mittels Maschinenkraft die Waschflüssigkeit in heftige Bewegung setzt und die Gase darüber leitet. — Die zweckmäßigste Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens besteht in der Reinigung der Gase durch Durchmischen, Behandeln mit Wasserdampf, Kühlen in vorbesprochener Weise und intensives Waschen mit Wasser oder Schwefelsäure bis zur erwähnten Endreaktion. Vor der Einführung der Gase in den Kontaktapparat werden sie dann, wenn erforderlich, wieder getrocknet und vorgeheizt. Schließlich werden die Gase durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Ehe sie in den Kontaktapparat übergehen, werden sie einer optischen

und chemischen Untersuchung unterworfen. Die erstere besteht darin, daß man eine mehrere Meter lange Gasschicht betrachtet, die am hinteren Ende beleuchtet ist, um sich zu überzeugen, daß sie von Staub und Nebel frei ist. Die chemische Untersuchung geschieht dadurch, daß man das Gas 24 Stunden lang durch Wasser streichen läßt und die Flüssigkeit dann durch die Marshsche Probe auf Arsen prüft. — Nach dem D. R.-P. Nr. 159 976 der Badischen Anilin- und Sodafabrik reinigt man die Kiesofengase von Arsenik durch Ton. Dieser, insbesondere im ungebrannten Zustande, hält nicht nur den Flugstaub und damit einen großen Teil des in den Gasen in Staubform enthaltenen Arsens zurück, sondern auch das in Dampfform vorhandene Arsen. Diese Wirkung steigert sich erheblich mit der Temperatur; ungebrannter Ton hält bei 350 bis 400° 20- bis 30mal mehr Arsen als bei gewöhnlicher Temperatur zurück. Die faktisch angewendete Temperatur ist etwa 200°. Außer dem Arsen hält der Ton auch andere für den Kontaktprozeß für Darstellung von SO_3 schädliche Substanzen zurück.]

Knietsch kommt nun zu dem weiteren für den Kontaktprozeß wichtigen Prinzipe, der Entfernung der überschüssigen und schädlichen Reaktionswärme.

Wie bekannt, ist der chemische Verlauf des Kontaktprozesses exothermisch und wird durch die Formel:

$$SO_2 + O = SO_3 + 22\,600 \text{ kal.}$$

ausgedrückt.

Dieser großen Wärmeentwickelung wurde nun bisher in der Technik der rauchenden Schwefelsäure nur geringe Beachtung geschenkt. Zwar findet sich in Lunges Handbuch der Sodaindustrie ein Hinweis auf ein Verfahren, das darin bestehen soll, ein Gemisch von reinem Schwefeldioxyd und Luft nur auf die für den Kontaktprozeß erforderlichen Temperaturen zu erhitzen und alsdann in einem nicht mehr weiter zu heizenden, sondern nur vor Abkühlung möglichst zu schützenden Kontaktapparat zu leiten, der ähnlich einem Deacon-Chlorapparat mit platinierten Tonkugeln gefüllt war. Aber hier handelte es sich um ein höchst konzentriertes Gasgemisch, das etwa 25 Vol.-Proz. Schwefeldioxyd enthielt, und es konnten hieraus Schlüsse auf die Verhältnisse bei drei- bis viermal schwächeren Röstgasen nicht gezogen werden. Es wurde im Gegenteil allgemein für notwendig erachtet, die Kontaktapparate bei Anwendung gewöhnlicher Gasgemische nicht etwa nur vor Abkühlung zu schützen, sondern sie direkt auf Rotglut zu heizen.

Demgemäß waren die in Ludwigshafen anfänglich konstruierten Kontaktapparate mit entsprechenden Heizvorrichtungen versehen. Zur Ersparnis von teuerem Platinasbest wurden vertikale, nicht zu weite Kontaktrohre angewendet, da es sich gezeigt hatte, daß in solchen Rohren der Platinasbest mit größerer Sicherheit gleichmäßig verteilt werden konnte als dies bei weiteren, horizontal liegenden Rohren oder Kesseln der Fall war. Somit bestand der Kontaktofen aus einem Bündel enger, in der unteren Hälfte mit Kontaktsubstanz gefüllter eiserner Rohre, wie es durch die auf folgender Seite wiedergegebene, der Patentschrift entnommene Zeichnung (Fig. 516) dargestellt ist.

Als nun dieser Ofen in der üblichen Weise bei schwacher Rotglut in Betrieb gesetzt wurde, ergab sich die höchst überraschende Beobachtung, daß nicht nur die Ausbeuten stiegen, sondern daß auch die Stärke des Gasstromes ganz wesentlich erhöht werden konnte, wenn an Stelle heißer Heiz-

gase der unteren Heizung kalte Luft zwischen die Rohre eingeführt und dadurch die Ofentemperatur wesentlich herabgesetzt wurde. Durch diesen Versuch war der (durch D. R.-P. Nr. 113 932 von 1898 geschützte) Weg zu einem rationellen Betrieb der Kontaktöfen gezeigt, denn es war gerade das Gegenteil der seitherigen Arbeitsweise als das Richtige erkannt worden. Die Öfen mußten in regulierbarer Weise abgekühlt werden, wenn sie das Maximum an quantitativem Umsatz und an Leistungsfähigkeit erreichen sollten.

Das Arbeiten an einem solchen Ofen geschah nun in der Weise, daß bei Beginn des Betriebes der kalte Ofen zunächst mit beiden Heizungen h und h'

Fig. 516.

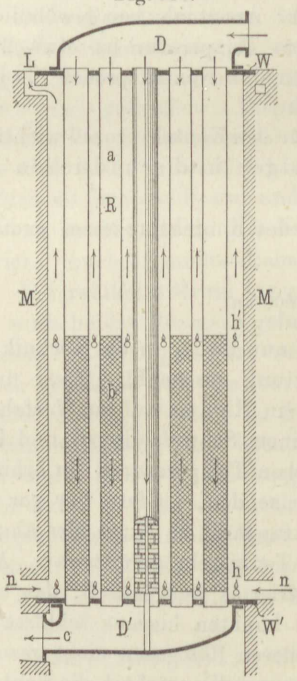
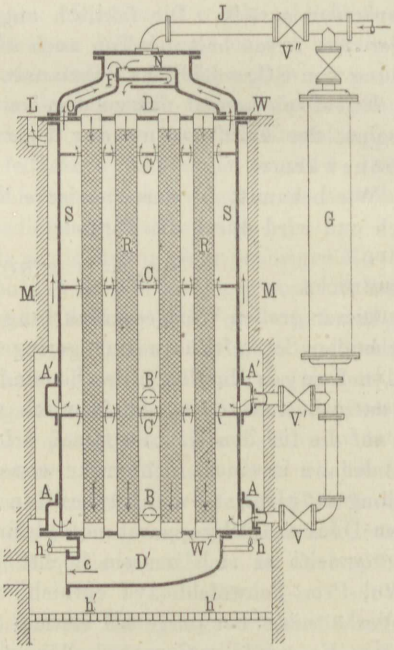


Fig. 517.



angeheizt wurde. Sobald aber der Ofen in Betrieb gesetzt war, wurde die untere Heizung h gelöscht und kalte Luft an der Kontaktmasse vorbeigeleitet, so daß einerseits eine Kühlung derselben bewirkt wurde und andererseits durch den aufsteigenden, heiß gewordenen Luftstrom eine Vorheizung der zuströmenden kalten Gase erfolgte, die nur noch durch die Heizung h' vervollständigt zu werden brauchte. Wie der Augenschein zeigte [1]), gerieten hierbei nur mehr die obersten Schichten der Kontaktmasse in gelindes Glühen, und es stellte sich mit dem Fortschreiten der Gase ein für die Vollendung der Reaktion günstigster Temperaturzustand ein. Die hier vorgeführte, einfache, technische Arbeitsweise und die Ofenkonstruktion hat sich Jahre hindurch bewährt; sie gestattet zudem durch direkte Beobachtung des Rohrbündels den Temperaturzustand auch ohne Pyrometer zu verfolgen.

[1]) Es waren in der Mauer M eine Anzahl Schaulöcher angebracht, die nicht gezeichnet sind.

Weitere Studien ergaben, daß die Wärmemenge, die dem Kontaktprozeß ohne Schaden entzogen werden konnte, so bedeutend war, daß es möglich erschien, die Röstgase selbst als kühlendes Gas zu verwenden, und hierdurch die überschüssige Reaktionswärme direkt zur Vorheizung der kalten Röstgase nutzbar zu machen. Auf diese Weise entstand der in dem deutschen Patent in verschiedenen Variationen beschriebene Apparat, wie er z. B. durch die Fig. 517 charakterisiert ist.

[Aus dem Patente sei hier eine genauere Beschreibung der Fig. 517 eingeschaltet, die als Beispiel einer der Ausführungsformen gegeben ist. In einer Mauerung MM ist ein Rohr S angebracht, das zwischen den Rohrwänden W und W' Rohre RR enthält, die durch die Deckel D und D' miteinander verbunden sind. Der Apparat wird zur Inbetriebsetzung durch irgend eine Feuerung bei hh', deren Heizgase durch die Kanäle L abziehen können, auf die Reaktionstemperatur gebracht. Das zu verarbeitende Kiesofengas streicht zuerst durch den Wärmeregulator G, dann durch die Ventile VV' in die Gaskammern AA', welche das zuströmende Gas im ganzen Umfange des Rohres S dem Apparate zuführen, sowie ferner durch die den Apparat diametral durchsetzenden Röhren BB', welche seitliche, der Länge der zugehörigen Kreissehnen entsprechend verschieden große Löcher haben, aus denen das Gas auch innerhalb des Rohrkörpers zu gleichmäßiger Verteilung gelangt. Damit das kühlende Gas auf seinem weiteren Wege die Stromrichtung beibehält und möglichst nahe an die zu kühlende Kontaktmasse herangeführt wird, bringt man außerdem noch in nicht zu großen Abständen eine Anzahl Zwischenwände C an, die den Raum in S derart abschließen, daß den Gasen nahe an den Wandungen der Rohre R Spielraum zum Weiterströmen gelassen wird. Weiterhin ist es zweckmäßig, die Gase vor ihrem Eintritt in die Kontaktmasse gehörig zu mischen, um ihre Temperatur auszugleichen. Hierzu dient der Mischapparat N, der über dem Deckel D angebracht ist, so daß das aus OF und J nach D und R strömende Gas gehörig gemischt wird. Die Stromstärke und die Temperatur der kühlenden Gasströme wird zweckmäßig nach den Angaben von Thermometern in den einzelnen Teilen des Apparates, besonders in D und D' geregelt, und zwar so, bis Gasanalysen des ein- und austretenden Gases das günstigste Resultat ergeben.

Die Patentbeschreibung enthält noch eine Anzahl anderer Ausführungsformen desselben Prinzips. Es wird dort auch an einem konkreten Beispiele gezeigt, wie man verfahren muß, um das möglichst günstige Resultat zu erzielen. Dieses Beispiel ist jedoch nicht anwendbar auf gewöhnliche Kiesofengase, da es mit einem Gase von 12 Vol.-Proz. SO_2 und 12 Proz. O rechnet. Man heizt zunächst den Apparat (Fig. 483) durch die Heizung h' so lange an, bis ein Thermometer im oberen Deckel D etwa 300° anzeigt und läßt nun den ganzen Gasstrom bei A in den Apparat eintreten. Durch fortdauernde Untersuchung der eintretenden und austretenden Gase auf ihren Gehalt an SO_2 stellt man den praktischen Effekt fest und regelt die Temperatur im Inneren des Kontaktapparates dadurch, daß man unter Beobachtung der in D und D' angebrachten Thermometer den kühlenden Gasstrom durch die Ventile VV' und V'', eventuell unter Zuhilfenahme des Vorheizers G, in seiner Stärke und Eintrittstemperatur so einstellt, daß der günstigste Umsatz von SO_2 zu SO_3 erreicht wird. Bei obigem Beispiel erreicht man dies dadurch, daß man etwa zwei Drittel des gesamten Gasstromes bei A und ein

Drittel direkt durch J in D einführt, so daß die durch den Mischraum N gleichmäßig gemachte Temperatur in D etwa 380° beträgt, während das Thermometer in D' etwa 234° anzeigt. In diesem praktischen Falle beträgt der Umsatz 96 bis 98 Proz. des theoretisch möglichen, bei einer Leistung pro Rohr von 40 bis 50 kg SO_3 in 24 Stunden, und kann auf 99 Proz. gesteigert werden, wenn man den Apparat nur teilweise belastet, so daß das Gas längere Zeit mit den Kontaktsubstanzen in Berührung bleiben kann.]

Betrachten wir nun die Wirkungen des Kühlungsverfahrens näher, so finden wir, daß mit ihm wesentlich vier wichtige Vorteile erreicht werden:

1. Eine Überhitzung der Apparate wird vermieden und ein solcher Temperaturzustand erhalten, der die Erzielung der theoretisch möglichen, höchsten Ausbeuten gewährleistet, nämlich solche von 96 bis 98 Proz.

2. Die eisernen Apparate werden durch den kälteren Gang der Reaktion vor dem vorzeitigen Verbrennen geschützt.

3. Die Kontaktmasse wird vor Überhitzung bewahrt und behält jahrelang ihre gleiche Wirksamkeit.

4. Die absolute Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse, und somit der Apparate, wird ganz beträchtlich erhöht und an ihre oberste Grenze gebracht, weil immer neue Gasmengen der Kontaktmasse ohne Überhitzung derselben zugeführt werden können, und die Kontaktmasse selbst ferner in einen für ihre größte Leistungsfähigkeit günstigsten Temperaturzustand versetzt wird.

Bei zu heißem Gange des Ofens hat man also nicht mehr, wie früher, nötig, den zu verarbeitenden Gasstrom selbst zu vermindern, sondern man reguliert seine kühlende Wirkung durch Veränderung seiner Menge oder seiner Eintrittstemperatur in den Kühlmantel oder durch entsprechende Wahl der Eintrittsstelle usw.

Ein wesentliches Kennzeichen des neuen Verfahrens ist ferner, daß die Reaktion ohne Überdruck vorgenommen wird. Es sei daran erinnert, daß nach früheren Anschauungen der Einfluß indifferenter Gase den quantitativen Verlauf der Reaktion verhindern sollte, so daß man glaubte, diesen schädlichen Einfluß durch Anwendung stark komprimierter Gase kompensieren zu müssen. Ein solcher Einfluß ist jedoch entweder nicht vorhanden, oder praktisch ohne Belang. Es hat nicht die geringsten Schwierigkeiten, unter richtigen Bedingungen auch ohne Überdruck einen nahezu quantitativen Umsatz von Schwefeldioxyd in Schwefelsäureanhydrid zu erreichen. Diese Tatsache ist aber praktisch von großer Bedeutung; denn, wenn es sich darum handelt, mit dem Kammerverfahren zu konkurrieren, so muß jede größere Ausgabe vermieden werden.

Für einen rationellen Betrieb ist es aber andererseits unerläßlich notwendig, daß das Gas gezwungen wird, die Kontaktmasse selbst zu durchdringen, um mit ihr in innigste Berührung zu kommen. Bei der lockeren Beschaffenheit des Platinasbestes war aber hiermit ein festes Zusammenschieben desselben unvermeidlich, wodurch wiederum für das Durchdringen der Gase ein großer Widerstand hervorgerufen wurde. Es kam also darauf an, den Druck in der Kontaktmasse auf ein Minimum herabzumindern, ohne jedoch dem Gase einen anderen Weg als durch die Kontaktmasse selbst frei zu lassen, und dabei die Kontaktrohre an ihrer Kühlbarkeit nicht zu hindern. Dies wurde nun durch einen sehr einfachen Apparat erreicht, der in Fig. 484 mit erläutert ist.

Auf perforierten Platten, die auf einem zentralen Rundeisenstab aufgefädelt sind, wird die Kontaktmasse ausgebreitet, und der Druck der einzelnen Schichten aufeinander wird durch eingeschobene kleine Rohrabschnitte oder Stifte aufgehoben, so daß für den Gasstrom nur der Widerstand der lockeren Kontaktmasse selbst in Frage kommt, der aber außerordentlich gering ist, so daß seine Überwindung nur sehr geringe mechanische Kraft erfordert.

Diese Art der Füllung hat auch den großen Vorteil, daß jedes einzelne Rohr auf einen bestimmten, in allen Rohren gleichmäßigen und der Prüfung zugänglichen Druck gebracht werden kann, so daß der ganze Apparat,

Fig. 518.

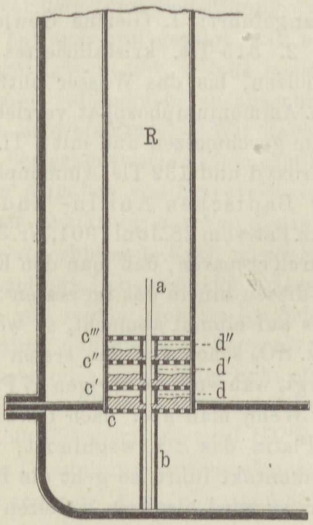
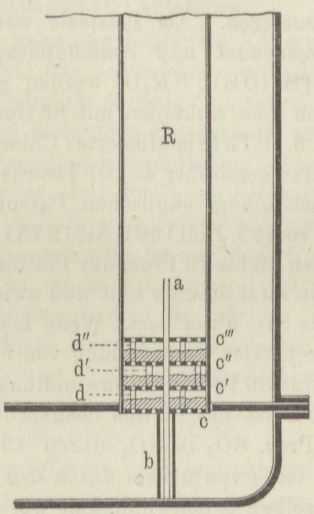


Fig. 519.



auch wenn er aus sehr vielen solcher Kontaktrohre besteht, dennoch die absolute Garantie für eine gleichmäßige Gasverteilung und damit günstigsten Reaktionsverlauf bietet.

[Wir geben hier wieder aus der Patentschrift (D. R.-P. Nr. 119 059) näheres über die Ausführung des obigen. In das Kontaktrohr *R* (Fig. 518) wird ein Stab *a* eingestellt, der sich auf den Deckel aufstützt und dazu bestimmt ist, als Leitstange beim Einfüllen der Kontaktmasse zu dienen. Dieses Einfüllen geschieht in der Weise, daß man zunächst über den Stab *a* ein Rohrstück *b* steckt, das bis in das Kontaktrohr hineinragt. Auf dieses Rohrstück *b* läßt man eine durchlöcherte Platte (Blech oder Sieb) *c* fallen und breitet auf dieser so viel Kontaktmasse gleichmäßig aus, daß nicht nur die Durchlochungen der Platte, sondern auch der zwischen der Peripherie der Platte und der inneren Rohrwand notwendigerweise verbleibende offene ringförmige Raum vollständig mit Kontaktmasse überdeckt wird. Ist so der erste Träger der Kontaktmasse mit dieser beschickt, so läßt man über *a* einen kleinen Rohrabschnitt *d* fallen, fügt wieder eine durchlöcherte Platte *c'* darüber, beschickt diese mit Kontaktmasse, fügt wieder einen Rohrabschnitt *d'* nach, und so fort, so viel als Schichten notwendig sind. Man kann auch an Stelle der Rohrabschnitte *dd'* . . . . kleine Dreifüße benutzen, wie dies in Fig. 519 angedeutet ist.

Ein weiteres Patent derselben Firma (D. R.-P. Nr. 133871; Engl. Pat. 6828 von 1901) beschreibt die Bildung eines „Trägers", an Stelle von Asbest, durch die gegenseitige Wirkung eines innigen Gemisches eines Oxyds oder Hydrats eines fixen Alkalis, einer alkalischen Erde, einer Erde oder eines Metalles oder von Salzen derselben mit einer flüchtigen Säure (HCl, CO_2, Essigsäure), mit einem Salze einer flüchtigen Base, wie Ammoniak, und einer schwerer flüchtigen Säure, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bei passender Temperatur. Bei solchen Temperaturen findet eine Doppelzersetzung statt und die Dämpfe des sich dabei bildenden flüchtigen Salzes teilen bei ihrem Entweichen dem zurückbleibenden nicht flüchtigen Salze einen hohen Grad von Porosität mit. Das Platin kann man der Masse vor oder nach dem Erhitzen zusetzen. Als Beispiele werden angeführt: 1. Gleiche Gewichtsteile Mangancarbonat und Ammonphosphat; 2. 315 Tle. kristallisiertes Barythydrat [$Ba(OH)_2$, $8H_2O$] werden geschmolzen, bis das Wasser entfernt ist und nach dem Abkühlen mit 88 Gew.-Tln. Ammoniumphosphat verrieben und erhitzt; 3. 1 Tl. kristallisiertes Chlorcalcium geschmolzen und mit 1 Tl. Ammoniumsulfat gemischt; 4. 107 Tle. Eisenhydroxyd und 132 Tle. Ammonphosphat.

Nach einem englischen Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik vom 22. Juni 1901, Nr. 12781 (Franz. Pat. vom 28. Juni 1901, Nr. 312228) kann man 50 bis 70 Proz. des Platins dadurch ersparen, daß man den Kontaktprozeß in zwei Stadien teilt und zwischen diesen hinein das im ersten Stadium gebildete SO_3 absorbiert. Wenn man alles auf einmal abmacht, so wird z. B. bei einer totalen Umwandlung von 97 Proz. SO_3 schon von den ersten 15 Proz. des Platins 80 Proz. der Umwandlung besorgt, während die übrigen 17 Proz. SO_3 noch 85 Proz. des Platins beanspruchen. Wenn man aber nach Umwandlung der 80 Proz. SO_2 in SO_3 durch 15 Tle. Platin das SO_3 wegnimmt, und die übrigen Gase von neuem durch den Platinkontakt führt, so geht die Reaktion mit derselben Geschwindigkeit wie vorher, es wird also von weiteren 15 Tln. Platin eine Umwandlung von $20 \times \frac{80}{100} = 16$ Proz., im ganzen somit von 30 Tln. Platin eine solche von $80 + 16 = 96$ Proz. des SO_3 erreicht, statt vorher 97 Proz. mit 100 Tln. Platin. In derselben Weise kann man von 86 Proz. Umwandlung in der ersten Phase auf 98 Proz., oder von 90 Proz. in der ersten Phase auf 99 Proz. Gesamtumwandlung steigen.]

Die Wiederbelebung der unbrauchbar gewordenen Platinkontaktmasse wird nach dem D. R.-P. Nr. 148196 derselben Firma dadurch ausgeführt, daß man trockenes Schwefeldioxyd, entweder für sich oder gemischt mit anderen, wenig oder gar keinen Sauerstoff enthaltenden Gasen, bei der Temperatur des Kontaktprozesses durch die Masse leitet. Auf diesem Wege werden keine Verunreinigungen in die Masse eingeführt und infolge des trockenen Zustandes der Gase wird der Apparat nicht beschädigt.

Wir kommen nun zur Zurückhaltung (Absorption) des in den aus dem Kontaktapparate herauskommenden Gasen enthaltenen Schwefeltrioxyds.

Bekanntlich besitzt das Schwefeltrioxyd eine viel größere Verwandtschaft zu Wasser als zu konzentrierter Schwefelsäure, was durch die Wärmetönung zahlenmäßig zum Ausdruck kommt. Bei der Verbindung von 1 kg Schwefelsäureanhydrid mit viel Wasser werden etwa 500 Kal. frei, während bei dem Lösen von 1 kg Schwefelsäureanhydrid in viel Schwefelsäure von 66° Bé nur etwa 300 Kal. entwickelt werden. Das Natürlichste wäre also, eine Reihe

Absorptionsapparate hintereinander aufzustellen, in denen die absorbierende Schwefelsäure in Richtung des Gasstromes in ihrer Konzentration in der Weise abnimmt, daß in das letzte Gefäß Wasser bzw. Kammersäure oder eine andere verdünnte Schwefelsäure einfließen, und aus dem ersten Gefäße rauchende Säure oder Schwefelsäure einer üblichen Handelskonzentration ausfließen würde.

Eine solche Arbeitsweise führt nun aber, entgegen aller Wahrscheinlichkeit, nicht zur höchsten Leistungsfähigkeit. Es bietet vielmehr große Schwierigkeiten, das Schwefelsäureanhydrid vollkommen in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu absorbieren, denn es verlassen dann immer noch beträchtliche Mengen eines schwer niederschlagbaren weißlichen Nebels die Apparate, so daß Verluste (und Belästigung der Nachbarschaft) entstehen.

Es hat sich nun gezeigt, daß es eine ganz eng begrenzte Konzentration der Schwefelsäure gibt, welche imstande ist, das Schwefelsäureanhydrid momentan und vollkommen zu absorbieren, nämlich diejenige zwischen 97 und 99 Proz. Schwefelsäure. [Wir haben diese besondere Eigenschaft, sowie die anderen bemerkenswerten Eigentümlichkeiten jener Konzentration schon S. 324 nach den Angaben von Knietsch beschrieben, und dort auch Sackurs Versuch einer Erklärung der von Knietsch beobachteten Tatsachen gegeben[1]).]

Die absorbierende Kraft dieser Säurekonzentration ist nun derartig heftig, daß es gelingt, einen starken Gasstrom in einem einzigen Apparat vollkommen von seinem Gehalte an Schwefelsäureanhydrid zu befreien, vorausgesetzt aber, daß die Säurekonzentration durch einen kontinuierlichen Zulauf von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und einen kontinuierlichen Ablauf des gebildeten Überschusses an Schwefelsäure stets auf dieser gleichen Höhe von 97 bis 99° gehalten wird (D. R.-P. Nr 133 933).

Zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure muß man alsdann noch ein oder mehrere Absorptionsgefäße vorschalten. Hierbei treten nun wieder höchst bemerkenswerte Erscheinungen auf. Eignen sich nämlich zur Darstellung hydratischer Schwefelsäure gußeiserne Gefäße, die gegenüber der genannten Konzentration sehr haltbar sind, so ist Gußeisen bei allen rauchenden Säuren nicht mit Vorteil anwendbar, indem es zwar wenig angegriffen, dafür aber, was schlimmer ist, zersprengt wird (vgl. S. 354).

Im Gegensatz zu Gußeisen wird Schmiedeisen von schwachen, rauchenden Säuren bis zu Oleum von etwa 27 Proz. Gehalt relativ stark angegriffen. Diese Angreifbarkeit findet ihre wissenschaftliche Erklärung offenbar in der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit dieser korrosiven Oleumsorten. In Oleum mit etwa 27 Proz. freiem Schwefelsäureanhydrid wird Schmiedeisen also wieder praktisch vollständig passiv, und es können schmiedeiserne Apparate viele Jahre für die Fabrikation von hochprozentigen Oleumsorten verwendet werden, ohne daß ein wesentlicher Angriff zu bemerken wäre. Auf diese Beobachtungen gründet sich ein Verfahren zur Darstellung fast absolut eisenfreier rauchender Schwefelsäure (D. R.-P. Nr. 133 247; Engl. Pat. 1904 vom Jahre 1901).

---

[1]) Knietsch selbst (direkte Mitteilung) erklärt die größte Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure von 97 bis 99 Proz. als zusammenhängend mit ihrer größten Dichte und ihrer geringsten Dampfspannung; denn unter dieser Konzentration gehen Dämpfe von H_2SO_4, darüber solche von SO_3 fort.

[Technisch eisenfreie Säure (d. h. solche, welche nicht über 0,008 Proz. Eisen enthält) wird z. B. für Akkumulatoren und für Fabrikation von reiner, schwefelsaurer Tonerde verlangt; unter gewöhnlichen Umständen kann man

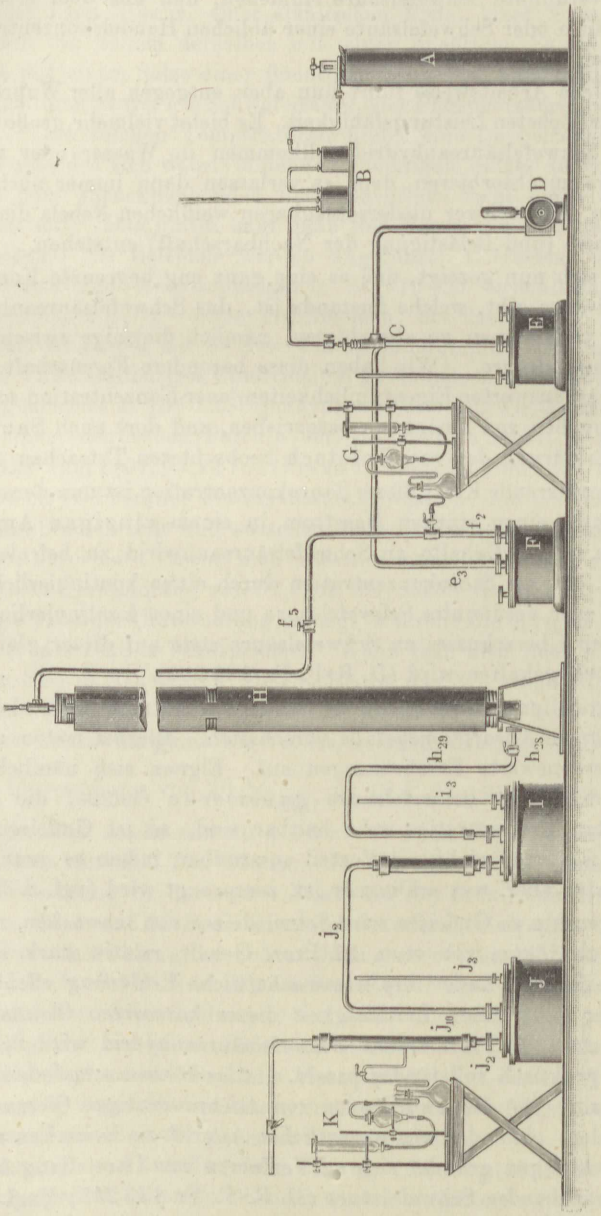
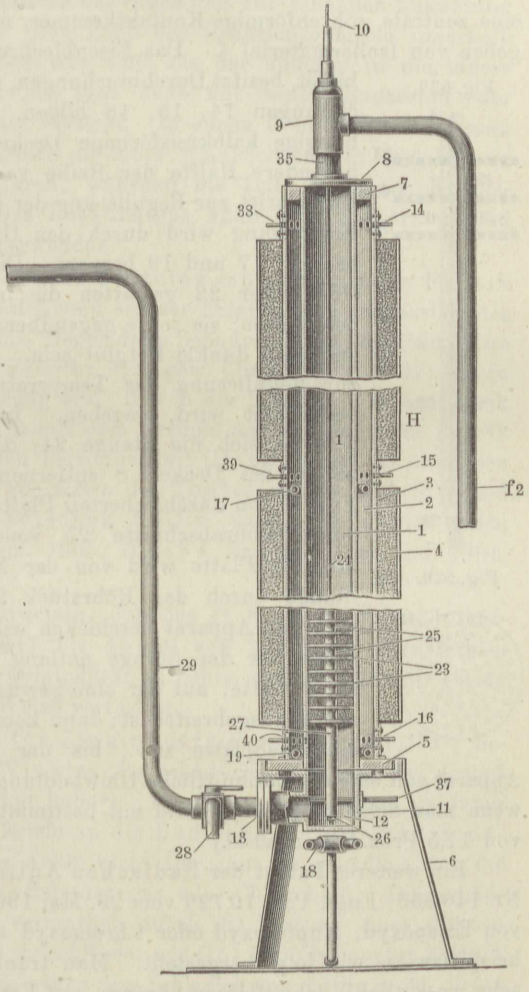


Fig. 520.

eine solche mit eisernen Kontakt- und Absorptionsapparaten nicht erzielen, wohl aber, wenn man wie folgt verfährt. Die zur Absorption des SO_3 bestimmte Säure muß selbst eisenfrei sein und bei der Absorption in Eisengefäßen nie unter 27 Proz. SO_3 kommen. Die SO_3-haltigen Gase müssen von mechanisch mitgeführten Eisenverbindungen durch Filtration, Zug-

verlangsamung oder Waschen mit gesättigtem Oleum befreit werden. Am besten beginnt man mit solcher (eisenfreier) Säure von 30 bis 40 Proz. SO_3 und läßt einerseits die SO_3-Gase aus dem Kontaktapparate einströmen, andererseits eisenfreie Schwefelsäure von 65 bis 75 Proz. H_2SO_4, beides in dem Maße, daß die überlaufende Austrittssäure zwischen 30 bis 40 Proz. freiem SO_3 bleibt, aber nie unter 30 Proz. fällt. Man kann diese dann ruhig in Eisengefäßen ohne Gefahr einer Verunreinigung mit Eisen transportieren und erst am Gebrauchsorte auf die für Akkumulatoren, Aluminiumsulfat u. dgl. erforderliche Stärke verdünnen. Man kann auf diesem Wege das Eisen in der Säure auf 0,003 bis 0,001 Proz. herabbringen.]

Fig. 521.



[Das amerikan. Patent von R. Knietsch, Nr. 692018, vom 28. Januar 1902[1]), enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen Operationen, wobei die Zeichnungen Fig. 520 bis 523 natürlich nur einen Versuchsapparat vorstellen. Schwefeldioxyd wird aus dem Vorratsgefäße *A* entnommen und durch die Trockenapparate *B* in den Mischer *C* geleitet, wo sich das Gas mit Luft aus der Pumpe *D* mischt; das Gasgemisch tritt dann in den Wascher *E*, bestehend aus einem Bleigefäße, von dessen Deckel eine unten mit ausgezackten Rändern versehene Glocke herabhängt, die in Schwefelsäure von 66° Bé eintaucht; ein Manometer beim Eintritt und ein anderes beim Austritt zeigen die entsprechenden Drucke. Die Gase gehen dann durch den „Abstreifer" (stripper) *F*, der ähnlich wie der Wascher konstruiert ist, aber keine Flüssigkeit als die durch die Gase mitgerissene und dort abgesetzte Schwefelsäure enthält. Dann gehen die Gase in die Kontaktkammer *H* und dann in den Absorptionsapparat *I*, der aus Schmiedeeisen besteht und eine aus demselben Metall bestehende ausgezackte Eintauchglocke besitzt, die in Schwefelsäure von 66° Bé eintaucht. Die letztere verwandelt sich hier durch

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 345.

Absorption von SO_3 in rauchende Säure. Das Gefäß *I* ist mit einem Kühlmantel umgeben. Der zweite Absorbierer *J* ist ähnlich konstruiert, aber aus Gußeisen; dieser enthält Schwefelsäure von 58° Bé, welche, wenn sie durch Absorption des bis dahin gelangenden SO_3 in Säure von 66° umgewandelt worden ist, zur Speisung von *I* verwendet wird. *G* und *K* sind Untersuchungsapparate.

Der Kontaktofen *H* ist in Fig. 521 noch besonders gezeichnet. 1 ist eine zentrale, röhrenförmige Kontaktkammer, mit dem Ringmantel 2 und umgeben von Isoliermaterial 4. Das Eisenblechrohr 3, welches den Ringmantel bildet, besitzt Durchbrechungen, welche die Reihen von Zutrittsöffnungen 14, 15, 16 bilden. Jede Reihe hat zwei unabhängige halbkreisförmige Deckel, 38, 39, 40, welche je eine besondere Hälfte der Reihe verschließen, wodurch man den Luftzutritt zur Regulierung der Hitze kontrollieren kann. Die Erwärmung wird durch den Gasbrenner 18 und die Ringbrenner 17 und 19 besorgt. Die mit Glimmer verschlossenen Gucklöcher 22 gestatten die in wendig erreichte Farbe zu beobachten; sie sollte gegenüber dem oberen Teile des Kontaktmaterials dunkle Rotglut sein. Es werden dann Vorschriften zur Regulierung der Temperatur, die bei 10, 14 und 37 beobachtet wird, gegeben. Innerhalb der Kontaktkammer befindet sich die Stange 24, die man von oben nach Wegnahme des Deckels 8 entfernen kann; auf dieser sitzt eine Anzahl von durchlöcherten Platten 23 (Fig. 522 und 523), die durch Rohrabschnitte 25 voneinander getrennt sind; die unterste Platte wird von der Mutter 26 am Unterende der Stange durch das Rohrstück 27 getrennt gehalten. Wenn man den Apparat beschicken will, so läßt man dieses unterste Rohrstück der Stange entlang hinuntergleiten, gefolgt von einer Platte, auf der eine gewisse Menge von 10proz. Platinasbest ausgebreitet ist; dann kommt wieder ein Rohrstück und eine Siebplatte usw., bis der Apparat gefüllt ist. Dieser Apparat soll eine durchschnittliche Umwandlung von 95,9 Proz. erreicht haben, wenn man Schwefelsäureanhydrid mit bestimmter Geschwindigkeit aus Gasen von 11,5 Proz. SO_2 machte.]

Fig. 522.

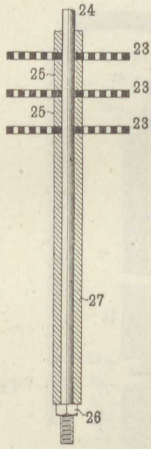
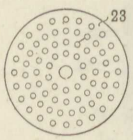


Fig. 523.



Ein weiteres Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 140353; Engl. Pat. 10729 vom 23. Mai 1901) beschreibt die Verwendung von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chromoxyd als Träger von Platinschwarz, beispielsweise wie folgt hergestellt. Man tränkt 145 Tle. arsenfreie (dies ist sehr wesentlich!) Schwefelkiesabbrände, auf Erbsengröße zerkleinert und vom Staub abgesiebt, mit 30 Tln. einer Lösung von Platinchlorid, enthaltend 17 g Pt im Liter und trocknet die Masse bei 70°. Wenn man will, kann man das Produkt sofort als Katalysator verwenden oder man kann es auch erst erhitzen. Es ist nicht eine molekulare Mischung von Platin und Metalloxyd, wie mit Hilfe von organischen Faserstoffen (vgl. z. B. Porters Patent, weiter unten) dargestellten Massen, sondern besteht aus oberflächlich mit Platin überzogenen Metalloxydkörnern, wobei die letzteren ihre eigenen katalytischen Eigenschaften beibehalten und das Ganze mindestens so wirksam wie Platinasbest ist, aber die Vorzüge hat, sehr billig zu sein, großen Widerstand gegen

chemische und mechanische Einflüsse zu haben und im Kontaktapparat keine Vorsichtsmaßregeln gegen Zusammendrücken zu undurchdringlichen Massen zu erheischen.]

Das Engl. Pat. 974 von 1913 der Badischen Anilin- und Sodafabrik schreibt vor, ein Gemisch von 50 Proz. Sauerstoff und 50 Proz. Stickstoff zu verwenden, welche in die Reaktionszone eintritt, während Luft in eine umgebende Zone zum Schutze des Ofens und zur schnellen Abkühlung der Produkte eingeführt wird. Man kann das Reaktionsgemisch innerhalb des Ofens selbst herstellen, indem man Luft aus der äußeren in die innere Zone eintreten läßt, welch letztere man dann mit reinem Sauerstoff oder einem an Sauerstoff reichen Gase versieht. In einem Röhrenofen kann man das Reaktionsgemisch hauptsächlich in einer Axialrichtung in den langen, ruhig brennenden Bogen einführen, während die Luft mit einer Kreiselbewegung eingeführt wird. Das Reaktionsgas kann man vorwärmen und die Luft verhältnismäßig kalt verwenden.

Suler[1]) hatte angeführt, daß die Tentelewsche Chemische Fabrik bei St. Petersburg bei sich ein auf Grund eigener Erfahrungen ausgearbeitetes Kontaktverfahren eingeführt habe. Gegen diese Behauptung legt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 97 und in Chem. Ind. 1905, S. 55 Verwahrung ein. Das in der Tentelewschen Fabrik ausgeübte Verfahren sei identisch mit dem ihrigen, und sei von jener Fabrik von einer dazu nicht berechtigten Persönlichkeit (Daub, s. unten) erworben worden. Eine Antwort hierauf von seiten der Tentelewschen Fabrik[2]) und eine endgültige Antwort der Badischen Anilin- und Sodafabrik finden sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 379 f. und in Chem. Ind. 1905, S. 178 f.

Winteler[3]) suchte nachzuweisen, daß das D. R.-P. Nr. 113933 (entsprechend den Engl. Pat. 15947 bis 15950 von 1898) der Badischen Anilin- und Sodafabrik der Originalität entbehre, wogegen sich die Firma ebend. S. 334 in entschiedener Weise verteidigt.

Die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Grillo[4]) behauptet, daß schon Clemens Winkler die schädliche Wirkung des Arsens bei dem Kontaktverfahren erkannt habe[5]). Die Firma habe schon im Jahre 1886 diese Wirkung in einem Briefe an die Badische Anilin- und Sodafabrik erwähnt, obwohl sie das Arsen nicht für ganz so schädlich für die Kontaktmasse wie Fluorsilicium, Salzsäuregas oder Chlor hielt. Die schädliche Wirkung des Arsens sei vermutlich durch die Bildung eines dünnen Häutchens auf der Kontaktmasse zu erklären, wie Opl 1905 behauptet hatte[6]). Die Firma behauptet, daß alle Fabriken von Schwefeltrioxyd, die nicht direkt von der Badischen Anilin- und Sodafabrik eingerichtet seien, die

[1]) Bericht über den 5. Intern. Kongr. f. angew. Chem. I, S. 476. — [2]) Vgl. auch deren Mitteilungen, unten, S. 1325 u. ff. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 237 f. — [4]) Ebend. 1906, S. 712 ff. — [5]) Ich muß diese Behauptung, wofür obige Firma keinerlei Beweis liefert, in Zweifel ziehen; vgl. oben S. 1265. G. L. — [6]) Opl (Chem.-Ztg. 1905, S. 757) schreibt die „vergiftende" Wirkung des Arsens bei Kontaktverfahren ausschließlich der Bildung einer Verbindung von As_2O_3 und SO_3 zu, die sich unter Bildung eines glasähnlichen Überzuges auf dem Platin ausscheidet und daher rein mechanisch wirkt. Diese Verbindung, der er die Formel $3As_2O_3$, $2SO_3$ gibt, hat sich faktisch in Flugstaubkammern vorgefunden.

Filtration der Gase als genügendes Reinigungsmittel verwenden, nicht die Waschung der gekühlten Gase oder ein Einblasen von Luft oder Wasserdampf.

Es folge nun eine mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zugekommene Mitteilung, die ich, wie auch die später folgenden Beiträge anderer Interessenten, wörtlich wiedergebe.

„Über die Erfindungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren und über die Stellung, welche diese Erfindungen in der Geschichte des Kontaktverfahrens überhaupt einnehmen, wurde bereits durch R. Knietsch in einem vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage eingehend referiert[1]). Auf Wunsch des Verfassers des vorliegenden Buches möge jene Publikation im folgenden noch durch weitere Mitteilungen ergänzt werden.

„Wie alle Fabriken, welche zur Herstellung ihrer Farbstoffe der rauchenden Schwefelsäure bedürfen, so bezogen auch wir ursprünglich dieses Produkt von Gebrüder Starck in Böhmen. Als sodann im Jahre 1875 der epochemachende Vorschlag Winklers bekannt wurde, für die Darstellung rauchender Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren das durch Zersetzung von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure bei Glühhitze und Absorption des entstandenen Wasserdampfes erhältliche stöchiometrische Gemisch von SO_2 und O zu benutzen und dieses über platinierte Kontaktsubstanzen zu leiten, nahmen wir alsbald dieses Verfahren auf. Die Ausführung desselben im Großbetriebe war jedoch mit so erheblichen Schwierigkeiten verbunden, daß wir zu Versuchen mit Röstgasen übergingen. Diese Versuche, welche auch durch die später wieder aufgegebene Benutzung des uns lizenzierten, von etwa 100proz. Schwefeldioxyd ausgehenden Schröder-Hänischschen Verfahrens nicht unterbrochen wurden, begannen nach unseren Aufzeichnungen im Jahre 1881.

„Die Einführung der Verwendung von Röstgasen beim Kontaktprozeß hatte nun aber eine Reihe von weiteren Problemen im Gefolge, und die anfänglich recht ungünstigen Resultate waren durchaus nicht dazu angetan, besonders große Hoffnungen auf die Erfolge mit Röstgasen zu setzen oder gar daran zu denken, einstmals das Bleikammerverfahren durch das Kontaktverfahren zu verdrängen. Man wäre vielmehr zu jener Zeit schon sehr zufrieden gewesen, wenn es mit Hilfe der Röstgase möglich gewesen wäre, die umständliche und teure Winklersche Methode durch ein einfacheres und billigeres Verfahren zur Herstellung rauchender Säure zu ersetzen. Ein Wendepunkt trat in unseren Arbeiten erst ein, als in unseren Laboratorien von R. Knietsch die in dem genannten Vortrage beschriebenen bahnbrechenden Erfindungen gemacht wurden, die sich auf ganz neue Beobachtungen und Erfahrungen stützen.

„Wie in jenem Vortrage mitgeteilt worden ist, beziehen sich diese Erfindungen auf alle Stadien des Kontaktverfahrens, insbesondere auf die Vorbehandlung der Gase (absolute Reinigung), den eigentlichen Kontaktprozeß (Kühlung der Kontaktmasse und Arbeiten ohne Druck, sowie zugehörige Apparate) und auf die Absorption. Der durch diese Erfindungen erreichte, nach dem Stande der Literatur und den Erfahrungen der Technik ganz ungeahnte technische Erfolg ist charakterisiert durch die Möglichkeit, nicht nur rauchende oder gewöhnliche Schwefelsäure weit billiger herzustellen, als dies

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4079 ff. (1901).

bisher der Fall war, sondern auch den Bleikammerprozeß durch das Kontaktverfahren schon für die gewöhnliche Kammersäure mit Vorteil zu ersetzen.

„Bezüglich der Einzelheiten der Erfindungen können wir uns hier damit begnügen, auf das eingangs erwähnte Referat in den Berichten zu verweisen, woselbst auch die vor diesen Erfindungen vorhandene Literatur und die damals in der Technik herrschenden Anschauungen zusammengefaßt sind [1]). In Ergänzung der dort angegebenen Literatur möchten wir hier nur noch erwähnen, daß vor dem von Clemens Winkler im Jahre 1900 in Hannover gehaltenen Vortrage [2]) auch über das Freiberger Verfahren nichts anderes bekannt war als das, was Schnabel in seinem Lehrbuch der Allgemeinen Hüttenkunde, 1. Aufl. 1890, S. 516 mitteilt. Es heißt dortselbst:

„Der Hüttenrauch, welcher zur Herstellung von Schwefelsäure geeignet ist, läßt sich auch zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid verwenden, wie es in Freiberg mit einem geringen Teile der dortigen Röstgase geschieht. Man trocknet denselben zuerst, indem man ihn in Türmen aufsteigen läßt, in welchen konzentrierte Schwefelsäure herabrieselt, und leitet ihn dann in geschlossene, erhitzte Gefäße, in welchen sich platinierter Asbest befindet. Durch denselben wird infolge der Kontaktwirkung aus schwefliger Säure und Sauerstoff Schwefelsäureanhydrid gebildet. Der anhydridhaltige Rauch wird nun in Türme geleitet, in welchen konzentierte Schwefelsäure herunterrieselt und das Anhydrid absorbiert. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wird das Anhydrid abdestilliert. Der aus den Absorptionstürmen austretende Rauch enthält noch schweflige Säure und wird mit den zur Schwefelsäurefabrikation bestimmten Röstgasen in Bleikammern geleitet. Die früher angestellten Versuche der Umwandlung der schwefligen Säure des Hüttenrauches in Schwefelsäure durch Kontaktwirkung blieben ergebnislos, bis Winkler das beschriebene Verfahren einführte [3]).

„Durch Übertragung unserer Erfindungen in die Großtechnik sind wir nun schon bei Beginn der 90er Jahre in der Lage gewesen, nicht nur mit rauchender, sondern auch mit konzentrierter Schwefelsäure unsere Konkurrenz auf dem inländischen Markte zu überflügeln; aber die Erreichung des nunmehr gesteckten großen Zieles, das neue Verfahren dem Bleikammerverfahren in bezug auf die Darstellung von gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure überlegen zu machen, bedurfte noch weiterer angespornter Tätigkeit.

„[1]) Allerdings begegnen wir selbst in Lehrbüchern, welche nach der Veröffentlichung jenes Vortrages erschienen sind, noch teilweise irrtümlichen Vorstellungen über die Grundlage und das Wesen unserer Erfindungen (siehe u. a. die 1903 herausgegebene neue Auflage von Ferdinand Fischer, Lehrbuch der chemischen Technologie). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 731 ff. — [3]) Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, daß dieser Passus in ähnlicher Form in der 2. Auflage von Schnabels Lehrbuch (1903, S. 584) aufgenommen ist, mit dem Zusatz, daß bei Anwendung dieses Verfahrens höchstens die Hälfte der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure in Anhydrid übergeführt worden sei. Hieran anschließend (S. 585), werden die durch unsere Verfahren (vgl.: „Sorgfältige Reinigung der Röstgase von allen bei dem Verfahren schädlichen Beimengungen, zweckmäßige Einrichtung der Kontaktapparate") erzielten Fortschritte besprochen, allerdings ohne Nennung unseres Namens oder unserer Patente, und es wird hierbei die Bemerkung gemacht, die Herstellung von Kammersäure durch das Kontaktverfahren sei teurer als durch den Kammerprozeß. Daß diese Behauptung in der gegebenen allgemeinen Form unzutreffend ist, ergibt sich aus unseren folgenden Ausführungen.

„In diese Entwickelungsperiode fiel nun aber ein Ereignis, welches uns um einen großen Teil der Früchte unserer langjährigen mühevollen Arbeiten zu bringen drohte und teilweise auch gebracht hat.

„Wir erhielten nämlich um diese Zeit von verschiedenen Lieferanten unserer Apparate die Mitteilung, daß von einer holländischen Schwefelsäurefabrik Apparate zur Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren bestellt worden seien, welche nach den eingesandten Zeichnungen teils identisch, teils in wesentlichen Punkten übereinstimmend mit unseren eigenartig konstruierten Schwefelsäureapparaten waren. Es bestand kein Zweifel, daß es sich um einen Verrat unserer Fabrikgeheimnisse handelte, und der Verdacht richtete sich sofort auf einen im Spätherbst 1895 von uns entlassenen Schlosser Namens Carl Daub, der bei der Montage unserer neuesten Schwefelsäurefabrik beschäftigt gewesen war. Dieser Verdacht bestätigte sich vollkommen. Es stellte sich nämlich heraus, daß der genannte Schlosser während seiner Anwesenheit in unserer Fabrik unser streng geheim gehaltenes Schwefelsäureverfahren, soweit er hierzu in der Lage war, systematisch ausgekundschaftet, Zeichnungen kopiert hatte usw. In Gemeinschaft mit seinem Bruder, Friedrich Daub, der in der erwähnten holländischen Fabrik als Chemiker tätig war, und der ihm die an die Arbeiter zu richtenden Fragen zurechtgelegt hatte, suchte er nun aus den in widerrechtlicher Weise erlangten Kenntnissen Kapital zu schlagen, wobei ihm sein alsbald nach seinem Weggang von uns erfolgter Eintritt in die gleiche holländische Fabrik sehr zustatten kam. Friedrich Daub versandte nun an alle namhaften Schwefelsäurefabriken des In- und Auslandes Offerten (später inserierte er ganz offen in Fachzeitschriften), in welchen er „sein“ Verfahren zum Kauf anbot und als identisch mit dem bei uns ausgeübten bezeichnete. Trotzdem es nun nach Lage der Verhältnisse und insbesondere nach dem Inhalt der Offerten für die meisten Interessenten nicht zweifelhaft sein konnte, daß es sich um einen Verrat von Fabrikgeheimnissen handelte, gingen doch verschiedene Fabriken auf die Offerten ein und erhielten dann in der sich anschließenden Korrespondenz bzw. bei persönlicher Rücksprache unter Hinweis auf die mehrjährige Tätigkeit des Carl Daub in unserer Fabrik und daherstammende „gründlichste“ Kenntnis unserer Apparate die beruhigende Versicherung, „die Zeichnungen seien zwar vielleicht nicht auf die nobelste Weise in ihren Besitz gelangt, eine Intervention der Badischen Anilin- und Sodafabrik sei aber nicht zu befürchten“ usw. Dabei wurden ihnen mehr oder weniger mit unseren Konstruktionen übereinstimmende Zeichnungen unter dem Siegel der Verschwiegenheit vorgelegt.

„Es mag im Rahmen dieses Beitrages entbehrlich erscheinen, der Schritte Erwähnung zu tun, die wir gegen die Brüder Daub und die mit ihnen in Unterhandlung stehenden Firmen unternommen haben. Bemerkt sei nur, daß wir unter anderem auch ein Zirkular an alle interessierten Kreise richteten, durch welches wir eine Anzahl von im Gange befindlicher Verhandlungen zum Abbruch brachten, während allerdings einzelne Fabriken, darunter die obenerwähnte holländische und andere Schwefelsäurefabriken des Auslandes, sogar Kaufverträge mit den Brüdern Daub abschlossen und hieraus auch durchaus kein Hehl machten.

„Glücklicherweise waren die Kenntnisse, welche die Daubs durch Ausspionierung unserer Verfahren erhalten hatten, nur unvollkommene und teil-

weise irrtümliche, wohl vorzugsweise dank der Entlassung des Carl Daub vor weiterem Eindringen in unsere Geheimnisse und dank der Vereitelung seiner Absicht, auch später noch brieflich unsere Arbeiter auszuforschen. Immerhin wurden aber die praktischen Erfolge unserer Erfindungen, sowie z. B. das Vorhandensein automatisch arbeitender Öfen und von Reinigungsvorrichtungen für die Gase durch die Daubschen Veruntreuungen bekannt. Schon die Kenntnis der Tatsache allein, daß es überhaupt ein Verfahren von so eminenter Leistungsfähigkeit gebe, daß es selbst das Bleikammerverfahren zu verdrängen imstande war, mußte jeden aufs höchste anspornen, sich einen Anteil an den neuen Erfindungen zu sichern. Ideen, welche abgelagert, halb oder ganz aufgegeben waren, da man einen praktischen Erfolg von ihnen nicht erhoffte, konnten schleunigst ausgegraben werden, nachdem man erfuhr, daß ein solcher Erfolg doch möglich sei. Jedenfalls begann nunmehr eine wahre Flut von Patentanmeldungen im In- und Auslande. Es konnte also für uns kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß es geboten war, unsere Arbeiten zusammenzufassen und in Patenten niederzulegen. Nachdem wir nun aber die Grunderfindungen bekanntgegeben hatten, erschienen diese post hoc, d. h. nach Erreichung des Erfolges und Überwindung der größten Schwierigkeiten sehr einleuchtend und einfach, und es wurde wiederum die bei so vielen epochemachenden Erfindungen auftretende Erscheinung beobachtet, daß auch anderen, die weniger glücklich gestrebt hatten, die Schuppen von den Augen fielen. Die Ursachen des Fehlschlagens ihrer eigenen Versuche ebenso wie die Gründe für unsere Erfolge und unsere Verfahren selbst glaubte man nunmehr als „ganz selbstverständlich" erachten zu dürfen, um so mehr, als mancher Ideen ähnlicher Art wohl gelegentlich erwogen, wenn auch wegen vermeintlicher Hoffnungslosigkeit nicht näher bearbeitet haben mochte.

„Demgemäß kehrte in den gegen unsere Patente erhobenen Einsprüchen stets die Behauptung wieder, die dort beschriebenen Verfahren und die ihnen zugrunde liegenden Beobachtungen und Erfahrungen seien nicht neu und, wenn allenfalls den Verfahren die Neuheit zugestanden werden könne, so seien sie doch zum mindesten „naheliegend und selbstverständlich" gewesen, was um so unberechtigter erscheint, als schon die Größe des durch unsere Verfahren erzielten anerkannt neuen Erfolges, der bekanntlich von Clemens Winkler als „weltbewegend" bezeichnet wurde[1]), von vornherein den Mangel der Neuheit der Erfindung selbst und ihre Selbstverständlichkeit ausschloß.

„Was zunächst die vollkommene Reinigung von technischen, schweflige Säure enthaltenden Gasgemischen (insbesondere Röstgasen) bis zu dem von uns aufgestellten Kriterium der optischen und chemischen Reinheit betrifft (D. R.-P. Nr. 113933), so war, wie dieses Patent schon feststellt, vor unserer Erfindung weder die Erkenntnis der Notwendigkeit der absoluten Reinheit der Gase bekannt, noch etwa gar die Mittel, um die Reinigung bis zur Vollkommenheit durchzuführen. Die Forderung einer derartigen Reinheit und zur Erreichung derselben dienlichen Mittel konnten um so weniger bekannt sein, als es hierzu erst der Erkenntnis der zudem ganz eigenartigen schädlichen Wirkung einer Reihe von Beimengungen bedurfte, die, wie geringe Mengen Schwefel- und Schwefelsäurenebel, ihrer Natur nach oder, wie Spuren

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 739.

von Arsen, wegen ihrer Flüchtigkeit bei der Temperatur des Kontaktprozesses gar nicht für gefährlich gelten konnten. Vor Auffindung der spezifischen Platinkontaktgifte, wie insbesondere Arsen, und der Tatsache, daß Schwefel- und Schwefelsäurenebel als Träger dieser Kontaktgifte nicht minder schädlich auf die Kontaktmasse wirken, war gar kein Anlaß vorhanden, auf die völlige Entfernung jener Substanzen Bedacht zu nehmen, und zwar um so weniger, als man glaubte, bei technischen Röstgasen aus Schwefelkies von vornherein auf quantitativ vollständigen Umsatz der schwefligen Säure in SO_3 verzichten zu müssen.

„Aber auch von der Erkenntnis der Notwendigkeit jener absoluten Reinigung bis zur Auffindung eines hierzu dienlichen Verfahrens war noch ein großer Schritt. Wenn also sowohl die Notwendigkeit der vollkommenen Reinigung der Gase, als auch der Mittel zu ihrer Durchführung nachträglich von dritter Seite als bekannt bzw. naheliegend bezeichnet worden sind, war man doch vordem in der Reinigung der Röstgase nicht weiter gekommen als bis zur Wegschaffung der groben Verunreinigungen (der größten Menge des Flugstaubes), während die vollkommene Entfernung des Flugstaubes und der in der Hitze dampf-, nebel- und gasförmigen Beimengungen aus technischen Gasen, soweit sie überhaupt angestrebt worden war, nicht erreicht wurde und nach Ansicht der ersten Autoritäten auf diesem Gebiete (Lunge, Winkler, Schnabel) direkt als unausführbar galt [1]).

„Die uns als bekannt entgegengehaltene Darstellung von reiner schwefliger Säure aus Röstgasen nach dem D. R.-P. Nr. 26181 (Hänisch und Schröder) hat selbstredend mit unserem Röstgasreinigungsverfahren nichts gemein. Denn, abgesehen von dem umständlichen und teuren Wege der Absorption des SO_2 in Wasser und Wiederaustreibung desselben durch Auskochen, liegt einerseits jenem Verfahren gar nicht die Absicht zugrunde, die Röstgase gerade von jenen, damals noch gar nicht als schädlich bekannten Substanzen zu befreien, andererseits wird nach diesem Verfahren, das übrigens nur die Herstellung reiner schwefliger Säure zu anderem Zwecke anstrebt, konzentrierte (annähernd 100 proz.) schweflige Säure erhalten, die erst wieder mit Sauerstoff bzw. Luft gemischt werden muß, um für den Kontaktprozeß verwendbar zu sein, während bei unserem Verfahren die Röstgase, abgesehen von der — zielbewußten — Entfernung aller Verunreinigungen, in ihrer Zusammensetzung (SO_2, O, N) unverändert bleiben.

„Um noch einen anderen öfter wiederkehrenden Einwand zu erwähnen, so sei angeführt, daß auch auf das Döbereinersche Feuerzeug verwiesen wurde, bei welchem die schädliche Wirkung des Arsens auf den Platinschwamm bereits beobachtet worden sei. Man übersah hierbei jedoch nicht nur, daß es sich bei

---

„[1]) Dementsprechend wurde noch kurz vor Einreichung unserer bezüglichen Patentanmeldung ein Patent auf die Herstellung von leicht regenerierbaren Kontaktkörpern (D. R.-P. Nr. 102244 vom 17. Mai 1898 der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie, vormals Wilhelm Grillo in Oberhausen und Dr. Max Schröder in Düsseldorf) mit der Motivierung genommen, „daß die Röstgase auch bei sorgfältiger Reinigung immer noch Flugstaub enthalten, und sich daher die Kontaktkörper im Laufe der Zeit mit schwer durchdringlichen Schichten überziehen, welche ihre Wirksamkeit beeinträchtigen". Unter diesen Verunreinigungen hatten jedoch die Patentnehmer keineswegs etwa die von uns aufgefundenen spezifischen Kontaktgifte, wie Arsen verstanden, dessen Schädlichkeit für die Kontaktmasse die genannte Firma soga noch nach dem Bekanntwerden unserer Erfindungen direkt bestritt.

diesem kleinen Apparate überhaupt um einen ganz anderen chemischen Vorgang als beim Kontaktprozeß handelt, sondern auch, daß im ersteren Falle das Platin sich von der Lufttemperatur bis zur Entzündungstemperatur des Wasserstoffs erhitzen soll, während die Anforderungen an die Temperatur der Kontaktmasse und der Reaktionsgase beim Kontaktprozeß gänzlich andere sind. Analogieschlüsse führen eben auf diesem Gebiete nicht weit; so verhält sich das derselben Gruppe wie Platin angehörige Palladium bezüglich Wasserstoff ähnlich wie jenes, dagegen ist es zur Vereinigung von SO_2 und O praktisch überhaupt nicht verwendbar.

„Zu unserer Genugtuung schloß sich das Kaiserliche Patentamt unter Zurückweisung sämtlicher Einsprüche in beiden Instanzen unseren Ausführungen bezüglich der Neuheit unseres Verfahrens und der demselben zugrunde liegenden Beobachtungen vollkommen an und erteilte uns das auf das Reinigungsverfahren nachgesuchte Patent uneingeschränkt.

„Nach Feststellung der Neuheit unserer grundlegenden Beobachtungen und der von uns aufgefundenen Mittel war es selbstverständlich, daß auch andere ähnliche Mittel den gleichen Zweck zu erreichen gestatten. Die Ausführung unseres Reinigungsverfahrens kann daher z. B. auch in der Weise erfolgen, daß man die innige Berührung zwischen Gas und Waschflüssigkeit durch die mit der nassen Waschung im Wesen identische nasse Filtration der Gase bewirkt, welche wir bereits selbst (vgl. Berichte **34**, 4081) zu genanntem Zwecke mit vollem Erfolge angewendet haben [1]).

„Auch unser Kühlungsverfahren (D. R.-P. Nr. 113932) wurde in den gegen dasselbe erhobenen Einsprüchen als der Neuheit entbehrend und naheliegend bezeichnet.

„Die Neuheit und Originalität des Kühlungsverfahrens ergibt sich aber ohne weiteres aus dem damaligen Stande der Literatur. Aus derselben war bekannt, daß der Kontaktprozeß nur bei höherer Temperatur vor sich gehe, und daß man deshalb die Apparate heizen müsse, und zwar hatten die Fachleute in bezug auf die Temperatur der Kontaktsubstanz ihre Aufmerksamkeit äußerstenfalls darauf gerichtet, zur Ersparnis von Brennmaterial eine besondere Heizung des Kontaktapparates dadurch zu vermeiden, daß man diesen Apparat mit sonst verlorenen Feuergasen umgab oder auch die darin zur Reaktion kommenden Gase mit genügend hoher Temperatur eintreten ließ, um weitere Wärmezufuhr ganz entbehren zu können (vgl. 2. Auflage des vorliegenden Handbuches, Band I, S. 790, Absatz 2).

„Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß der an jener Stelle beschriebene Apparat [2]) zur Verarbeitung von etwa 25 proz. Gasen (nicht von Röstgasen) dienen sollte, so daß also die in diesem Falle entwickelte Reaktionswärme eine weit höhere Temperatursteigerung herbeiführen mußte, als sie bei Verwendung gewöhnlicher Röstgase mit 6 bis 8 Vol.-Proz. SO_2 eintritt. Selbst wenn es nun bekannt war, daß die Temperatur des Kontaktapparates nicht „allzu hoch" steigen dürfe, so war doch nirgends von einer Kühlung oder gar von

„[1]) Nach dem Franz. Pat. 414387 der Badischen wird die Gasreinigung ganz erheblich dadurch vereinfacht, daß man das in den Röstgasen enthaltene SO_3 und H_2SO_4 zu SO_2 reduziert, indem man die Gase bei etwa 425° durch faustgroße Stücke von Gaskoks streichen läßt. — [2]) Beiläufig bemerkt, ist uns auch bis heute nicht bekannt geworden, in welcher Fabrik derselbe praktisch in Tätigkeit gewesen ist.

einer beabsichtigten Kühlung des Apparates die Rede. Man glaubte vielmehr, wenn — teils durch die damals noch unbekannten Kontaktgifte, teils durch die ebenfalls noch unbekannte schädliche Überhitzung der Kontaktmasse infolge der Reaktionswärme — der Umsatz zurückging, daß man nunmehr an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse angelangt sei und man daher, wenn man den Umsatz wieder heben wolle, den Gasstrom verlangsamen müsse. Solange man bei diesen Arbeitsweisen verharrte, also bei dem Prinzip, die Kontaktapparate zu heizen oder doch mindestens vor Abkühlung zu bewahren, mußte (wie heute, d. h. nach dem Bekanntwerden unseres Verfahrens, jeder Fachmann sofort einsieht) das zu bewältigende Gasquantum und damit die Leistungsfähigkeit der Apparate eine relativ eng begrenzte sein.

„Nach dem oben erwähnten Prinzip des Heizens des Kontaktapparates, und zwar speziell durch Abhitze des Kiesofens, arbeitete auch der von Ellice-Clark im engl. Pat. 3166 vom Jahre 1888 angegebene Apparat. In diesem, vom Erfinder, Georg Lunge, in der zweiten Auflage dieses Buches nur beiläufig erwähnten Patent [1]) wird vorgeschrieben, daß „die Temperatur in dem Teile des Apparates, wo die Vereinigung von SO_2 und O stattfindet, sorgfältig reguliert werden muß und weder zu hoch, noch zu niedrig sein soll (vorzugsweise bei oder unter Dunkelrotglut)". Es entspricht dies lediglich dem bis dahin Bekannten [vgl. z. B. Squire, Engl. Pat. 3278 vom Jahre 1875 [2])]; die Reaktionsröhren werden bei aller Regulierung der Temperatur eben nach wie vor von den heißen Gasen des Kiesofens geheizt und nicht etwa gekühlt. Es ist also auch in diesem Patent von der Herbeiführung eines bestimmten für den Kontaktprozeß günstigsten Temperaturverlaufes durch Kühlung nicht die Rede.

„Unser auf diesem Prinzip der Kühlung beruhendes Verfahren ist somit ein vollkommen neues und bis dahin ganz unbekannte Wege erschließendes.

„Der große technische Fortschritt aber, welcher durch die im D. R.-P. Nr. 113932 beschriebene Erfindung erzielt wird, beruht darauf, daß an die Stelle einer rohen, rein empirischen, auf Verminderung der Leistungsfähigkeit aufgebauten Arbeitsweise ein ganz neuer Erfindungsgedanke und ein äußerst wichtiges Hilfsmittel zu dessen Ausführung tritt, wodurch die Arbeit zu einer rationellen, zielbewußten wird, nämlich eine regulierbare äußere Kühlung des Kontaktapparates. Hierdurch wird die Reaktionswärme und damit die Ursache der schädlichen Überhitzung der Apparate und die Dissoziation des SO_3 mit dem Erfolg beseitigt, daß die gleiche Menge Kontaktsubstanz nunmehr ein bedeutend größeres Gasquantum bewältigen und die Leistungsfähigkeit der Apparate bis aufs höchste gesteigert werden kann. Dazu kommt noch der weitere technische Vorteil, daß die Kühlung durch die Reaktionsgase selbst erfolgen kann, so daß die letzteren für die spätere Umsetzung vorgeheizt werden.

„Es kann also bei unserem Kühlungsverfahren gleichzeitig auch die Reaktionswärme nutzbar gemacht werden. Jedoch ist diese Art der Ausnutzung der Reaktionswärme, wie aus dem eben Gesagten ohne weiteres hervorgeht, prinzipiell verschieden von derjenigen des D. R.-P. Nr. 105896, bei welchem die Wärme der aus dem Kontaktapparat bereits ausgetretenen Reaktionsgase

---

[1]) Siehe oben S. 1274. G. L. — [2]) Vgl. die Fußnote S. 1274. G. L.

verwendet wird, während eine Wegnahme der überschüssigen Reaktionswärme während der Reaktion und damit auch eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit überhaupt nicht stattfinden kann.

„Durch unser Kühlungsverfahren wird also nicht nur die Erzielung eines bisher noch nicht erreichten Umsatzes (96 bis 98 Proz. des SO_2 in SO_3) gewährleistet, sondern es wird auch, was nicht minder wichtig ist, die Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse bis an ihre äußerste Grenze gebracht.

„Dieser Effekt wird jedoch keineswegs durch Innehaltung einer bestimmten und in allen Teilen des Kontaktapparates gleichmäßigen Temperatur erreicht. Es ist zunächst in keinem unserer Patente von einer bestimmten gleichmäßigen Temperatur die Rede, es wird vielmehr in den Beispielen nur die Temperatur der eintretenden Gase und diejenige der austretenden angegeben. Bei der Natur des Kontaktprozesses und des Kühlungsverfahrens, speziell unter Anwendung der Gegenstromkühlung, ist es aber überhaupt gar nicht möglich, in dem Kontaktapparate eine durchaus gleichmäßige Temperatur zu erhalten. Es muß vielmehr, wenn man die Vorteile unseres Kühlungsverfahrens in bezug auf die Leistungsfähigkeit der Kontaktmasse ausnutzen will, infolge der hierdurch bedingten außerordentlichen Belastung der Kontaktmasse in den ersten Schichten derselben eine überaus heftige Reaktion stattfinden und daher eine anfängliche rapide Temperatursteigerung auftreten, welche durch die äußere Kühlung allmählich bis zu dem für den vollkommenen Umsatz günstigsten Temperaturintervall zurückgeführt wird (siehe auch die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit, Berl. Ber., l. c., S. 4098). Die Temperatur im Inneren des Kontaktraumes steigt infolgedessen in den im Großbetriebe angewendeten Apparaten anfänglich (ungefähr nach Durchlaufen von einem Viertel der Kontaktmasse) rasch zu einem Maximum und fällt alsdann allmählich auf etwa 380 bis 450°, zwischen welchem Temperaturintervall sich eine Ausbeute von 96 bis 98 Proz. ermöglichen läßt. Unser Kühlungsverfahren verläuft demnach tatsächlich nicht ausschließlich bei einem bestimmten Temperaturgrade oder etwa innerhalb eng begrenzter Temperaturen. Die Feststellung des für jeden einzelnen Fall günstigsten Temperaturverlaufes ist Sache des Ausprobierens. Direkte Messungen in den schon seit langen Jahren bei uns im Betriebe befindlichen Apparaten haben gezeigt, daß der geschilderte Temperaturverlauf innerhalb der Kontaktmasse wirklich stattfindet, und daß sowohl Eintrittstemperatur als Temperaturmaximum und Endtemperatur in ziemlich weiten Grenzen schwanken dürfen, ohne daß das quantitative Ergebnis hierdurch wesentlich beeinflußt wird.

„Wenn man also den Temperaturverlauf im Kontaktraum in der Weise gestaltet, daß zu Beginn bei niedriger, im weiteren Verlauf bei mehr oder minder erhöhter und dann wieder bei niederer Temperatur, oder aber, angeblich unter Weglassung der ersten Phase, zuerst bei hoher, dann bei niederer Temperatur gearbeitet wird, so ist dies in Wirklichkeit nichts anderes als unmittelbar das uns im D. R.-P. Nr. 113 932 geschützte Kühlungsverfahren.

„Natürlich kann man auch, statt die Kontaktmasse in den Röhren selbst unterzubringen und diese durch die vorbeistreichenden Gase zu kühlen, die Kontaktmasse außerhalb der z. B. horizontal gelagerten Kühlröhren anbringen und durch diese Röhren die kühlenden Gase streichen lassen. In jedem Falle

wird das in unserem genannten Patent beschriebene Verfahren der Kühlung verwendet und muß verwendet werden, wenn anders der nur durch dieses Mittel erreichbare Erfolg der nahezu quantitativen Umsetzung von SO_2 in SO_3 bei maximaler Leistung der Kontaktmasse tatsächlich erzielt werden soll.

„Ein Gleiches gilt für den Fall der Anwendung von Kesselapparaten, wenn dieselben einen den heutigen Ansprüchen genügenden Umsatz ermöglichen sollen. Diese Apparate arbeiten, selbst wenn sie mit einer angemessenen Isolierung versehen sind, tatsächlich doch mit Wärmeabgabe, d. h. Kühlung, wie sich schon daraus ergibt, daß sich der Temperaturverlauf, genau entsprechend unserem Verfahren, in einer anfangs aufsteigenden und dann zu der für den schließlichen quantitativen Verlauf günstigen Temperatur abfallenden Kurve bewegt. Die hier stattfindende Kühlung besitzt aber nicht den Vorzug der Regulierbarkeit, sondern bleibt konstant und gestattet infolgedessen nur die Abgabe der von einem bestimmten, für jeden Apparat empirisch festzustellenden Gasquantum entwickelten Wärmemenge. Gegenüber diesen Apparaten haben also die in unserem D. R.-P. Nr. 113 932 speziell geschützten Ausführungsformen den wesentlichen Vorteil, daß letztere in weiten Grenzen unabhängig von Gasgemenge und Konzentration funktionieren können. Dabei arbeitet selbstredend dennoch der einmal für bestimmte Verhältnisse eingestellte Apparat innerhalb gewisser Grenzen automatisch, so daß wir von der Regulierbarkeit erst dann wieder Gebrauch machen, wenn die Quantität oder die Konzentration des Gases sich erheblich ändert.

„Ein besonderes Kennzeichen unseres Verfahrens ist fernerhin das erfolgreiche Arbeiten ohne Druck. Durch dieses Verfahren ist nämlich im Gegensatz zu früher vertretenen Anschauungen zum ersten Male schlagend bewiesen worden, daß die Reaktion vom Druck der Gase praktisch unabhängig ist. Allerdings lehrt die Theorie, daß durch Anwendung eines Druckes das Gleichgewicht der Reaktion zugunsten der Bildung von SO_3 verschoben wird, wir haben jedoch schon zu einer Zeit, als die Lehren der physikalischen Chemie noch wenig entwickelt waren, auf experimentellem Wege festgestellt, daß man bei Verhältnissen, wie sie bei dem technischen Kontaktprozeß in Frage kommen, auch ohne Druck zu einem praktisch quantitativen Umsatz gelangen kann, daß also der Druck nicht nur von keiner großen, sondern sogar von so geringer Bedeutung ist, daß er direkt vernachlässigt werden kann. In ähnlicher Weise hätte man auf Grund des Massenwirkungsgesetzes auch auf einen nachteiligen Einfluß einer Verdünnung der Gase mit Luft schließen können, wie dies auch tatsächlich von verschiedenen Seiten geschah. Auch hier zeigte uns das Experiment schon vor dem Ausbau der physikalischen Lehren den richtigen Weg.

„Unsere Erkenntnis der praktischen Bedeutungslosigkeit des Überdruckes und der Unschädlichkeit des Einflusses der Verdünnung durch überschüssige Luft war wiederum für die Ökonomie des Kontaktprozesses von großer Bedeutung, denn nunmehr konnte man beliebig verdünnte Röstgase anwenden und das Bestreben darauf richten, den Gasen in der Kontaktmasse so wenig wie möglich Widerstand zu bieten, so daß die zur Bewegung der Gasmasse nötigen mechanischen Kräfte auf ein sehr niedriges Maß zurückgeführt werden konnten.

„Diese Erkenntnis des unwesentlichen Einflusses des Druckes liegt dem Apparate unseres D. R.-P. Nr. 119059 und dem Verfahren unseres D. R.-P.

Nr. 133713 zugrunde. Der Gegenstand dieser Patente, ebenso wie derjenige unserer Absorptionsverfahren, ist ebenfalls schon an der eingangs zitierten Stelle in den Berliner Berichten mitgeteilt worden.

„Es erübrigt noch, kurz auf das einzige Verfahren einzugehen, bei welchem mit anderem Kontaktmaterial, nämlich mit Kiesabbränden gearbeitet wird. Trotzdem die Erfinder anfänglich glaubten, sie könnten den Prozeß hiermit vollständig zu Ende führen, sahen sie sich doch genötigt, die im Eisenoxydkontaktraum bei einmaligem Überleiten nur zu 60 Proz. umgesetzten Gase erst noch vollkommen von den von uns erkannten Kontaktgiften zu befreien, um den Rest des SO_2 mit Erfolg durch Platin in SO_3 überführen zu können.

„Die Bedeutung unseres Verfahrens wurde in dem mehrfach genannten Vortrage in den Berichten durch Angabe der nach unserem Verfahren jährlich produzierten Menge SO_3 veranschaulicht. Seit dieser Zeit ist die Produktion sowohl in unseren Werken, als auch insbesondere bei unseren Lizenzträgern wesentlich gestiegen und beträgt zurzeit jährlich etwa 200000 t Schwefelsäureanhydrid, welche Zahl noch in andauerndem Wachsen begriffen ist."

So weit die mir gemachte Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Folgendes ist ein Verzeichnis der von dieser Firma in verschiedenen Ländern entnommenen Patente:

I. Für Kühlung der Gase und allgemeine Apparatur. D. R.-P. Nr. 113932; Engl. Pat. 15947 und 15949 von 1898, 974 von 1913; Franz. Pat. 280647; Amer. Pat. 652119, 688020, 688469 bis 688472, 690062, 692018; Belg. Pat. 137751; Österr. Pat. 1662, Russ. Pat. 5897; Ungar. Pat. 15503 usw.

II. Für Reinigung der Gase. D. R.-P. Nr. 113933 und 155976; Engl. Pat. 15948 von 1898: Franz. Pat. 280649 und 414387; Amer. Pat. 822373; Belg. Pat. 137752; Österr. Pat. 1093; Russ. Pat. 5945; Ungar. Pat. 25533 usw.

III. Kontaktmassen. D. R.-P. Nr. 119059, 133713, 140353, 148196; Anm. B 74226; Engl. Pat. 15950 von 1898; 6828, 10729 und 12781 von 1901; 12977 von 1913; Franz. Pat. 280648; Amer. Pat. 774083, 823472; Belg. Pat. 137753; Österr. Pat. 1771; Russ. Pat. 5842; Ungar. Pat. 15475.

IV. Absorption der Schwefelsäure. D. R.-P. Nr. 133933; Engl. Pat. 6829 von 1901; Franz. Pat. 309673; Amer. Pat. 816918; Belg. Pat. 158923; Österr. Pat. 10675; Russ. Pat. 8504; Ungar. Pat. 25574.

V. Absolut eisenfreie rauchende Schwefelsäure. D. R.-P. Nr. 133247; Engl. Pat. 1904 von 1901.

II. Verfahren der Tentelewschen Chemischen Fabrik.

Diese Verfahren sind in ihrer gegenwärtigen Gestalt Erfindungen von Dr. Georg Eschellmann, chemischem Direktor der Tentelewschen Chemischen Fabrik zu St. Petersburg, und dem Oberingenieur Albert Harmuth; Patente dafür sind von ihnen gemeinschaftlich mit der Firma genommen worden. Folgendes vollständiges Verzeichnis der Patente sowie die weiter folgenden Mitteilungen über das Verfahren wurden mir im Jahre 1911 von der Firma zugestellt und sind von mir noch ergänzt worden.

A. Vorrichtungen zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren.

Rußland: 6691 u. 6692 (1902), 10880 (1906), Anmeldung vom 20. Oktober 1909.

Deutschland: 178762 (1904), 227095 (1909).

Österreich: 15751 (1903), 21164 (1905), 43754 (1910).

Ungarn: 26477 (1902), 32779 (1904), 49163 (1909).

Italien: 139 (Bd. 153), 189 (Bd. 196), 314 (Bd. 86).

Schweiz: 26495, 32699, 49757.

England: 11969 (1902), 20952 (1904), 23419 (1909).

Frankreich: 321275 (1902), 3778 (Zusatz zu dem vorigen, 1904), 407910 (1909).

Belgien: 163469 (1902), 179789 (1904), 219865 (1909).

Schweden: 15967, 19742, 29437.

Norwegen: 11372, 13975, 20029.

Vereinigte Staaten: 792205 (1905), 937148.

Rumänien: 141, 1581.

Spanien: 46563 (1910).

Japan: Anmeldung vom 10. Dezember 1909.

B. Reinigung der Kiesofengase.

Rußland: 8845 (1904), Anmeldung vom 17. Februar 1910 (Staubkammer).

Deutschland: 194746, 230585, Anmeldung vom 18. Januar 1910 (Staubkammer).

Österreich: 32902 (1907).

Ungarn: 40648 (1907).

Italien: 211 (Bd. 268) von 1907.

England: 12213 (1907), 15948 (1898), 3327 (1891).

Frankreich: 379565 (1907).

Belgien: 199923 (1907).

Vereinigte Staaten: 900500, 937147, 937148.

Rumänien: 685 (1907).

C. Absorptionsturm.

Rußland: 15586 (1909); Deutschland: 211999 (1907); Österreich 33808 (1908); Ungarn: 41504 (1907); Italien: 187 (Bd. 261); Schweiz: 41769 (1907); England: 22095 (1907); Frankreich: 382081 (1907); Rumänien: 813 (1907).

D. Apparate zur Abkühlung von heißen Röstgasen.

Anmeldungen in Deutschland im September 1910; im Juni 1911 in Österreich, Frankreich, Belgien, Schweiz, Schweden, Norwegen, England, Ungarn, Spanien, Rußland.

Folgende Angaben über das Tentelewsche Verfahren sind mir von der Firma gemacht worden.

Anlagekosten eines Systems nach Petersburger Verhältnissen, ohne Gebäude und Kontaktmasse und ohne Druckluft und Kühlvorrichtungen: 160000 Rubel.

Gestehungskosten bei einem System, unter Berechnung der ganzen Säureproduktion auf 94 Proz. H_2SO_4, für eine Produktion von 300 000 Pud solcher Säure:

Arbeitslohn (2 Meister, 8 Mann), pro Tag Rubel 5,184, pro Pud .	1,73 Kop.
Anfuhr des Kieses zu den Öfen	0,16 „
Reparaturen und diverse Materialien	2,00 „
Kühlwasser 300 000 Liter pro 24 Stunden	... „
Kraft 60 HP, Dieselmotor	0,50 „
Rohnaphta 200 g pro Pferdekraftstunde	1,07 „

Dazu die Kosten des Schwefelkieses (s. unten).

Garantie für eine Minimalproduktion von 300 000 Pud (etwa 5000 t) Säure, auf 94 Proz. H_2SO_4 berechnet; man kann 10 bis 20 Proz. mehr produzieren; ferner für eine Umsetzung von im Minimum 95 Proz. des in den Kontaktapparat eintretenden Schwefeldioxyds, gewöhnlich 97 bis 99 Proz.

Kontaktmasse. Dieselbe Masse arbeitet in zwei Kontaktapparaten ununterbrochen im neunten Jahre und ergibt immer noch 97 Proz. Umsetzung; auch sind sämtliche Apparate des Systems immer noch im Betriebe, mit Ausnahme des Kiesofengaskühlers, der durch einen verbesserten, tadellosen Apparat ersetzt wurde.

Verkäufe. Das Verfahren ist verkauft und im Betriebe bei Gebr. Nobel in Baku; Steaua Romana Akt.-Ges. in Campina (Rumänien); Merrimac Chemical Company in Boston; General Chemical Company in New York; Weiler-ter-Meer in Uerdingen a. Rh.; Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Alf. Nobel in Hamburg; Dynamite Trust in London (Fabrik in Japan); Stora Kopparbergs Berckslage Akt.-Ges. in Falun; A. Oehlrich u. Co. in Riga; Uschkoff u. Co. in Kasan, von denen einige mit zwei Systemen arbeiten. Im ganzen standen Ende 1911 24 Systeme mit einer Leistung von je 4000 t Anhydrid im Betriebe, und zwar in Rußland, Deutschland, Rumänien, Schweden, Amerika und Japan; im Jahre 1914 (Chem.-Ztg. 1914, S. 811) standen 25 solche Systeme im Betriebe und waren noch 10 Systeme im Bau.

Stärke der produzierten Säure. Direkt produziert werden Säuren bis zu 100 Proz. H_2SO_4 und rauchende Säuren bis zu 30 Proz. SO_3; auch höhergrädige Säuren bis zu 100 Proz. SO_3 können hergestellt werden, aber nicht direkt, da sie zu leicht erstarren. Man kann jederzeit durch Drehen eines Ventils entweder gewöhnliche Säure oder Oleum herstellen. Die Säuren sind wasserhell und von höchster Reinheit.

Verbrauch an Schwefelkies. Die theoretische Menge ist 80 Tle. 50proz. Kies auf 100 Tle. SO_3; der praktische Verbrauch auf Tentelewo ist am niedrigsten 82 Tle., durchschnittlich 86,5 Kies pro 100 SO_3 = 67 50proz. Kies pro 100 Tle. 94 Proz. H_2SO_4. Die Anlage muß nach den Vorschriften der Firma so gut gebaut sein, daß keine mechanischen Verluste eintreten; die Kiese müssen auf nicht mehr als 0,8 Proz. S abgebrannt sein.

Entwickelung des Verfahrens. Im Jahre 1886 trat an die Tentelewsche Chemische Fabrik die Frage heran, zum Zwecke der Herstellung von Schmierölen aus russischer Rohnaphta Schwefelsäureanhydrid für die Mineralölfabriken in St. Petersburg zu liefern. Solches Anhydrid war bis dahin in Rußland noch nicht hergestellt worden und mußte zu enormen Preisen von Johann David Starck in Böhmen bezogen werden, wodurch die weitere Ausbreitung der Ölindustrie verhindert wurde. Daß diese rein

national-russische Industrie seitdem zu großer Blüte gelangte, verdankt man dem Vorgehen der Tentelewschen Chemischen Fabrik, die im Laufe der Jahre durch ihre Arbeiten den Preis des Schwefelsäureanhydrids derart verbilligte, daß jene Industrien prosperieren und ihre Mineralöle mit Vorteil exportieren können. Zur Erreichung dieses Zieles mußte die Tentelewo eine ganze Reihe von Methoden durchprobieren und praktisch ausarbeiten, und zwar im großen Maßstabe. Die dafür ausgegebenen Summen betragen viele Hunderttausende von Rubeln, doch hatte die Firma die Genugtuung, ihre Anstrengungen auf diesem Gebiete durch die höchste Auszeichnung auf der national-russischen Ausstellung im Jahre 1896 belohnt zu sehen. Sie lieferte das erste Schwefelsäuremonohydrat am 3. Dezember 1886 zum Preise von 1,65 Rubel pro Pud (16,38 kg) und am 31. Dezember desselben Jahres die erste rauchende Schwefelsäure mit 18 Proz. SO_3 zu 3,25 Rubel pro Pud. Heute ist der Preis des Monohydrats ab Fabrik 72 Kop., der des 10proz. Oleums 89 Kop., des 20proz. Oleums 91 Kop., wobei die Fabrik noch immer sehr gut ihre Rechnung findet, obwohl die Kaufkraft des Rubels vor 25 Jahren bedeutend größer war. Schon im Jahre 1884 brachte die Fabrik ein Verfahren zur Reinigung der Kiesofengase in Anwendung, 1889 die schichtenweise Füllung der Kontaktmasse, 1889 stehende vertikale Kontaktrohre, 1891 eine Vielheit von Kontaktröhren usw. usw., längst ehe die Konkurrenz durch ihre Patentanmeldungen an die Öffentlichkeit trat. Auch die Tentelewsche Fabrik entschloß sich, ihre Verfahren unter Patentschutz zu stellen und meldete 1901 die ersten Patente in den meisten Industriestaaten an, die da, wo eine Vorprüfung besteht, hauptsächlich in Deutschland und später in England, bekämpft wurden, jedoch mit dem Resultate, daß die Gegner abgewiesen wurden und Tentelewo sich jetzt im Besitze von unbestrittenen Patenten befindet.

In den ersten Jahren des Bestehens der Anhydridfabrik handelte es sich lediglich um Verbilligung der Herstellung der rauchenden Säuren. Nachdem aber in Deutschland, speziell von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, das Problem des Ersatzes des Kammerprozesses durch das Kontaktverfahren auf das glänzendste gelöst worden war, wodurch die genannte Fabrik auch auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Großindustrie bahnbrechend gewirkt und sich zu ihren Ruhmestiteln einen neuen erworben hatte, trat auch an die Tentelewsche Fabrik die Aufgabe heran, die von ihr an der Anhydridfabrikation erzielten Resultate gleichfalls zur Verbilligung der Herstellung von gewöhnlicher Schwefelsäure nutzbar zu machen.

Dies ist ihr im Laufe der Jahre auch gelungen, und nachdem sich die ausschlaggebenden Herren der Badischen Anilin- und Sodafabrik im Jahre 1909 in St. Petersburg hiervon überzeugt hatten, kamen die beiden Gesellschaften überein, in Zukunft gemeinsam vorzugehen und ihre beiderseitig gemachten Erfahrungen auszutauschen. Die Tentelewsche Fabrik hat nach und nach sämtliche Kammersysteme abgetragen und arbeitet jetzt mit fünf Kontaktsystemen, deren Betrieb sich billiger wie der der Kammersysteme stellt und dabei bedeutend weniger Platz einnimmt.

Nachdem nun beide Firmen auf diesem Gebiete gemeinsam vorgehen, dürfte eine Zusammenstellung der wesentlichen Unterschiede ihrer Methoden am Platze sein.

Das Tentelewsche Verfahren besteht aus folgenden Operationen: dem Rösten des Schwefelkieses, Abscheiden des Flugstaubes, Kühlen der Röstgase,

Reinigen und Trocknen derselben, Umsetzung des SO_2 zu SO_3 im Kontaktapparat und Absorption des SO_3. In dieser Weise haben wir gearbeitet lange ehe die deutschen Patente der Badischen veröffentlicht wurden, die uns über das Allgemeine des Verfahrens nichts Neues brachten. Dagegen liegen Unterschiede, teilweise von fundamentaler Bedeutung, in der Art und Weise, wie die einzelnen Teile des Verfahrens zur Ausführung kommen.

In bezug auf die Reinigung der Gase entschied das Deutsche Patentamt am 4. November 1905 wie folgt: Das am 23. Mai 1901 angemeldete Patent wurde am 16. März definitiv erteilt, und zwar unter Abweisung der Einsprechenden aus folgenden Gründen: „Gegenüber den von der Anmeldungsabteilung für patenthindernd erachteten Literaturstellen (D. R.-P. Nr. 113933 und Engl. Pat. 15948 vom Jahre 1898 der Badischen) hat die Beschwerdeinstanz des Kaiserl. Patentamtes anerkannt, daß das beanspruchte Verfahren nicht als eine naheliegende Kombination bekannter Verfahren anzusehen sei, sondern daß zu seiner Ermittelung es einer erfinderischen Tätigkeit bedurfte; weiterhin, daß durch die beanspruchte Kombination, wonach Schwefelsäure und Chlor nacheinander aus den Röstgasen entfernt werden, wertvolle technische Vorteile erzielt werden, vor allem ein geringer Bedarf an Alkali zur Bindung des Chlors, Gewinnung der Schwefelsäurenebel in wertvoller Form, Vermeidung der Verstopfung der Waschapparate. Die neben den genannten Patentschriften von den Einsprechenden beigebrachten Literaturstellen kommen dem Gegenstand der Erfindung nicht näher, da diese, wenn sie auch zum Teil allgemein bekannte Elemente der Gasreinigung betreffen, doch nicht die von der Beschwerdeinstanz für patentfähig befundene, im ausgelegten Anspruch gekennzeichnete Kombination ohne weiteres ergeben. Es liegt demnach kein Grund zur Versagung des Patentes vor."

Folgendes Schema erläutert die Verschiedenheit der beiden Operationen:

Badische:	Tentelewsche:
1. Zusatz von Wasserdampf zu den heißen Röstgasen.	1. Kein solcher Zusatz.
2. Kühlen.	2. Kühlen.
3. Keine Filtration der Röstgase.	3. Trockene Filtration und Abscheidung von Schwefelsäurenebeln.
4. Waschen mit Schwefelsäure, Abscheiden der Schwefelsäurenebel.	4. —
5. —	5. Waschen mit Alkalizusatz.

Die neuen Momente des Tentelewschen Reinigungsverfahrens bestehen 1. in der Anwendung von Alkali bei einem Säurereinigungsprozesse; 2. in trockener Filtration ohne Anwendung von Waschsäuren; 3. Abscheidung der Säuren vor dem eigentlichen Waschprozesse; Waschung mit Alkali, wodurch es ermöglicht wird, alle denkbaren Verunreinigungen mit Gewißheit zu entfernen. Dies ist ein technisches Novum, nämlich die chemische Ausfällung und Bindung der Verunreinigungen durch ein Alkali, im Gegensatz zu der mechanisch-physikalischen Wirkung der Schwefelsäure als Waschmittel. Ein Beweis für die viel größere Wirksamkeit der chemischen Affinität als absolutes Reinigungsmittel der Gase ist die Tatsache, daß dieselbe Kontaktmasse in unseren ersten größten Kontaktapparaten ununterbrochen im neunten Jahre arbeitet und noch heute eine 97proz. Umwandlung der SO_2 ergibt.

Kontaktapparat. Der betreffende Anspruch des Tentelewschen Patentes lautet: „Eine Vorrichtung zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren mit Kühlung der Kontaktmasse durch Wärmeausstrahlung in einem vorgeschalteten Raume, in welchen das zu behandelnde Gasgemisch nach Vorwärmung durch einen Teil des abgehenden Anhydrids, entsprechend der Anzeige eines Leitthermometers, oben eingeführt wird, um es mittels der ausgestrahlten Wärme auf Reaktionstemperatur zu erhitzen usw. usw." Dieses System ist demnach im wesentlichen charakterisiert: 1. durch den großen der Kontaktmasse vorgelagerten Hohlraum (einerlei ob sich die Kontaktmasse in Röhren oder auf Platten gelagert befindet; 2. durch die eigentümliche Kombination des Kontaktapparates mit dem Regulator. In dem Hohlraume findet die eigentliche Übertragung der überschüssigen Reaktionswärme der Kontaktmasse durch Strahlung (nicht durch Gegenstrom) auf die oben eintretenden kühleren schwefligen Gase statt, wobei die genaue Temperaturregulierung durch den Regulator bewerkstelligt wird. Durch diesen direkten Wärmeaustausch ist eine schädliche Überhitzung der Kontaktmasse vollständig ausgeschlossen. Es hat sich in der Praxis herausgestellt, daß dies vollkommen genügt, um den Apparat beständig ohne Zufuhr weiterer Wärme, als die von der Kontaktmasse selbst produzierte, arbeiten zu lassen und zu regulieren, und dabei jegliche schädliche Überhitzung der Kontaktmasse auszuschließen. Bekanntlich findet die größte Wärmeentwickelung gerade am Eintritt der schwefligen Gase in die Kontaktmasse statt, und im Tentelewschen Apparate findet gerade an dieser Stelle die größte Abkühlung durch Strahlung in den vorgelagerten Hohlraum statt. Die unteren Teile der Kontaktmasse erfahren keine weitere Abkühlung und brauchen sie auch nicht mehr, da der größte Teil des SO_2 schon oben umgesetzt wurde und zur Erzielung einer Umsetzung bis zu 97 bis 99 Proz. eine weitere Abkühlung sogar schädlich sein würde. Räumlich ist demnach die Kontaktmasse in einen oberen, durch Strahlung gekühlten, und einen unteren, vor Abkühlung sorgfältig geschützten Teil getrennt. Dies ist theoretisch gut begründet und hat sich in der Praxis als richtig erwiesen. Die Badische dagegen kühlt die Rohre ihrer Apparate von außen, der ganzen Länge nach, durch die hauptsächlich unten in den Kontaktraum eintretenden kalten schwefligen Gase. Außerdem treten unsere kühlen Gase nur an einer Stelle oben ein und unten aus. Der untere Teil unserer Kontaktmasse arbeitet auch sehr nahe der besten Umsetzungstemperatur und zeigt sich ebenfalls sehr leistungsfähig, was bei dem enorm gestiegenen Preise des Platins sehr ins Gewicht fällt.

Der mit dem Kontaktapparate verbundene Regulator hat drei wichtige Funktionen zu erfüllen: 1. Die Regulierung der Leittemperatur im Inneren des Kontaktapparates; 2. die erste, aber nur teilweise Vorwärmung der schwefligen Gase vor deren obersten Eintritt in den Hohlraum des Kontaktapparates; 3. die hierdurch hervorgerufene Abkühlung der aus dem Kontaktapparate austretenden, sehr heißen Anhydridgase. Infolge dieser ersten Abkühlung dieser Gase genügt für die weitere Abkühlung derselben bis zur Absorption des SO_3 ein ganz kleiner, mit Luft gekühlter Kühlapparat. Um die Temperatur des Kontaktapparates zu regulieren, wird die Temperatur der oben in ihn eintretenden Gase beeinflußt. Dies geschieht in dem Regulator unter Anwendung des Gegenstromprinzips, dadurch, daß man einen quantitativ regulier-

baren Teilstrom der heißen Anhydridgase zwingt, durch den Regulator zu gehen, wo er den kalten schwefligen Gasen entgegenströmt und seine Wärme an diese abgibt; die letzteren treten dann eben mehr oder weniger erhitzt oben in den Kontaktapparat ein und üben eine dementsprechende Wirkung auf die Leittemperatur aus. Der Apparat arbeitet mit verblüffender Geschwindigkeit und Regelmäßigkeit. Wenn z. B. die Leittemperatur des Kontaktapparates 10° zu wenig zeigt, so wird durch ein geringfügiges Schließen des in der Rohrleitung für die austretenden Anhydridgase befindlichen Ventils, etwa um $^1/_4$ des Teilkreises, ein etwas größerer Teilstrom dieser Gase in den Regulator abgeleitet und schon nach wenigen Minuten die Leittemperatur oben im Kontaktapparate gesteigert.

Das Gegenstromprinzip wurde zuerst von den Farbwerken Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M., in die Kontaktmethode eingeführt. Nach ihrem D. R.-P. Nr. 105876 (1898) wollen sie durch Gegenstrom die überschüssige Wärme der abgehenden Anhydridgase auf die eintretenden kalten schwefligen Gase übertragen, um die für die Reaktion erforderliche Temperatur zu erzeugen, eventuell unter Zumischung von überhitztem Wasserdampf. Die Badische benutzt ebenfalls das Gegenstromprinzip, um die eintretenden schwefligen Gase durch in dem Kontaktrohre entgegenströmende Anhydridgase anzuwärmen, also innerhalb des Kontaktapparates, und nicht bloß zum Zwecke der Vorwärmung der schwefligen Gase, sondern hauptsächlich zur Abkühlung der Kontaktmasse in regelbarer Form. Tentelewo endlich benutzt das Gegenstromprinzip zur Regulierung der Leittemperatur des Kontaktapparates, zur teilweisen Vorwärmung der schwefligen Gase und zur Abkühlung der heißen Anhydridgase, alle drei Funktionen mittels ihres speziellen Regulators. Ihr System gestattet, mit der geringsten Menge Platin die größte Menge SO_2 in SO_3 umzuwandeln, bei denkbar einfachster Überwachung, ohne jeden Aufwand von Heizmaterial, bei richtiger Bedienung der Reinigungsapparate auch ohne jegliche Störung, mit ständig gleichbleibender Umsetzung der schwefligen Gase und ohne die Kontaktmasse umwechseln zu müssen, bei unbegrenzter Haltbarkeit der Apparate.

Die Absorption des gebildeten SO_3 geschieht in einem der Tentelewschen ebenfalls patentierten Absorptionsturm, nachdem die bereits vorgekühlten Anhydridgase durch einen kleinen Luftkühler weiter abgekühlt worden sind. Der Turm hat sich seit Jahren bewährt; er absorbiert das SO_3 vollkommen und produziert jede gewünschte Stärke Oleum bis zu 30 Proz. SO_3, oder Monohydrat, oder 66° Säure, was gerade gebraucht wird. Die Säure ist absolut klar, der Betrieb einfach und sicher. Die SO_3-Gase treten unten ein und oben aus, im Gegenstrom zu der Absorptionswärme. Der Turm nimmt wenig Raum ein, ist von geringer Höhe und stellt sich viel billiger als das alte System mit mindestens zwei hintereinander geschalteten Gefäßen.

Die Patentbeschreibungen geben die erforderlichen Einrichtungen gut wieder. Im übrigen wird das Verfahren streng geheim gehalten, insbesondere auch die Herstellung der Kontaktmasse, die wesentlich zum Erfolge des Verfahrens beiträgt. Dank Verbesserungen derselben, die den Widerstand der Masse im Kontaktapparat vermindern, konnte man die Kraft für die Bewegung der Gase bedeutend verringern.

Zum Schluß hebt die mir gemachte Mitteilung hervor, daß die Initiative zur Aufnahme der Kontaktmethode im Jahre 1886 ihrem damaligen General-

direktor Dr. W. v. Schneider zu verdanken ist, der die auftretenden Schwierigkeiten mit großer Zähigkeit zu überwinden verstand und stets neue Geldmittel dazu verschaffte, mit verständnisvoller Unterstützung durch den damaligen technischen Direktor Dr. G. Wischin. Im Jahre 1898 trat als sein Nachfolger Dr. G. Eschellmann ein, der in 12 Jahren aufopfernder Tätigkeit, zusammen mit seinem Ingenieur Harmuth, die Grundlagen der nunmehr ausgeübten Methode festgestellt und sie in ihrer heutigen Gestalt ausgearbeitet hat. — So weit die schriftlichen Mitteilungen der Tentelewschen Chemischen Fabrik. Wir geben nun Auszüge aus deren verschiedenen Patenten.

1. Reinigung der Kiesofengase, D.R.-P. Nr. 194176; Engl. Pat. 12218 von 1907 usw. — Man kann eine vollständige Reinigung der Gase von Chlor dadurch herbeiführen, daß man sie nach gründlicher Entfernung der Schwefelsäurehydratnebel mittels Filtration durch Koks einer Waschung mit wässerigen Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydraten unterzieht, wodurch bekanntlich (als Antichlor wirkende) Bisulfite gebildet werden. Dies wirkt viel besser als der im Engl. Pat. 15948 von 1898 enthaltene Vorschlag, den schwefligen Gasstrom zur Niederschlagung der Schwefelsäurenebel heiß mit Dampf zu behandeln und nach Kühlung mit Wasser zu waschen, dem Natriumsulfit u. dgl. zugesetzt sind, denn hierbei wird sowohl der Schwefelsäuregehalt wie auch der Chlorgehalt der Gase gebunden, während bei der vorliegenden Erfindung erheblich weniger Waschmittel gebraucht und außerdem die Schwefelsäure durch ihre Entfernung vor der alkalischen Waschung in nutzbarer Form gewonnen wird. Zu diesem Zwecke werden die Gase zunächst durch eine mit Etagen versehene Staubkammer geleitet, in der sich der gröbere Teil des mitgerissenen Staubes absetzt und zugleich der Schwefel vollkommen verbrannt wird. Ein weiterer Teil des Staubes wird in dem jetzt folgenden, mit Wasser gekühlten Kühler in Form eines weichen, leicht entfernbaren Schlammes verdichtet, und hier auch ein großer Teil der SO_3-Nebel zu Schwefelsäure von etwa 52° Bé verdichtet, die kontinuierlich abfließt. Die letzten Reste von Staub und Schwefelsäurenebeln werden durch ein großes Koksfilter entfernt, das aus Schichten von verschiedener Korngröße, von unten nach oben zu, bis zu etwa 10 mm Größe, abnehmend aufgebaut ist. In diesem Gasfilter verdichtet sich eine Schwefelsäure von etwa 40° Bé, die abfließt, und wird mit übergerissener Schlamm und Staub zurückgehalten. Der Koks ruht auf Ziegelkanälen, die von unten ausgespült werden können, ohne den Koks zu entfernen. Es sind zwei solche Filter vorhanden, von denen nur eines im Betriebe steht, so daß das andere inzwischen gereinigt werden kann. Die Gase treten nun in ein Feinfilter, wovon ebenfalls zwei zur Auswechselung vorhanden sind, angefüllt mit Koks bis zu 1 mm Korngröße, um die feinsten Staub- und Nebelteilchen zurückzuhalten. Hier treten, was wesentlich ist, die Gase von oben ein; die Reinigung dieses Filters wird in der Art bewirkt, daß man die oberste mit Staub beladene Koksschicht wegnimmt und durch eine frische ersetzt. Dies braucht nur einmal im Jahre zu geschehen und so behandelte Filter können jahrelang ohne Umfüllung arbeiten, während sie durch Spülung infolge von Verschlammung unbrauchbar werden würden. Die von hier unten austretenden Gase gehen nun durch eine Reihe von Waschgefäßen, gespeist mit einer Alkalilösung oder Erdalkalimilch, am besten Kalkmilch, die die letzten Spuren von Schwefelsäure unter Bildung von Gips zurückhält. Der Erfolg ist ein absolut reines Gas und dementsprechend größere Haltbarkeit

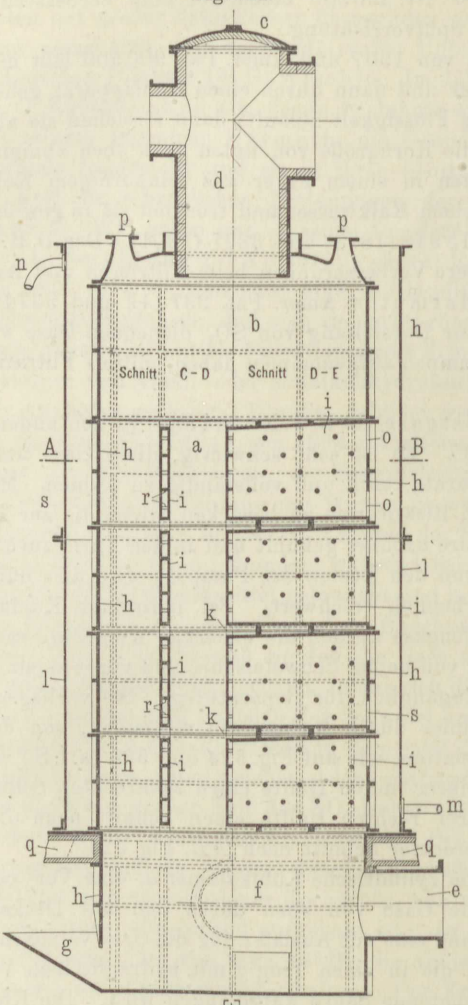
der Kontaktmasse. — Ihr D. R.-P. Nr. 230585 beschreibt eine Verbesserung ihres Gasfilters durch eine neue Spülvorrichtung.

Nach dem Engl. Pat. 12213 von 1907 und Amer. Pat. 900500 läßt man die Gase durch eine Staubkammer und dann durch einen Kühlapparat gehen, aus dem die sich kondensierende Flüssigkeit abläuft; dann streichen sie aufwärts durch ein Filter, in dem die Korngröße von unten nach oben abnimmt und zuletzt von oben nach unten in einem Filter aus feinkörnigem Koks. Dann wäscht man sie mit schwachem Kalkwasser und trocknet sie in gewöhnlicher Art. Vgl. auch Engl. Pat. 15948 (1898) und 3327 (1901). Das D. R.-P. Nr. 280585 enthält noch besondere Verbesserungen beim Filtrieren und Auswaschen. Eschelmann und Harmuths Amer. Pat. 937147 und 937148 beschreiben die Reinigung der zur Darstellung von SO_3 dienenden Gase von Schmieröl, das sie aus den Gaspumpen aufgenommen haben, mittels Filtration durch Koks.

2. Kühlen der heißen Röstgase (D. R.-P. Nr. 244838; in den anderen Ländern Patente vom Juni 1911). Es ist sehr schwierig, diese Gase unter Schonung des Materials der Apparate rasch und vollständig zu kühlen. Man hat versucht, die Kühlung durch Rieseltürme zu bewirken, wobei die zur Berieselung verwendete Schwefelsäure nachher gekühlt und in den Turm zurückgepumpt wird, aber abgesehen von den Kosten des Pumpens wird dies durch den mitgerissenen Flugstaub erheblich erschwert. Bei indirekter Kühlung der ungefähr 500° heißen Kiesofengase werden die bleiernen Kühlrohre rasch zerstört durch die Ausscheidung von heißer Schwefelsäure und von Flugstaubkrusten, und sie sind schwer zugänglich für Reparaturen. Die vorliegende Erfindung ersetzt die Röhrenkühler durch Reihen von stehenden, von dem Kühlmittel durchströmten Kühlplatten, wie auf Fig. 524 und 525 (a. f. S.) veranschaulicht. Fig. 524 gibt in ihrer linken Hälfte einen senkrechten Schnitt nach *CD*, Fig. 525, und in ihrer rechten Hälfte einen Schnitt nach *DE*, Fig. 525. Fig. 525 ist ein wagerechter Schnitt nach *AB*, Fig. 524.

Die Vorrichtung enthält eine zylindrische Kühlkammer *a*, eine Vor- oder Verteilungskammer *b*, in die die Gase von oben durch den mit Deckel *c* versehenen Aufsatz *d* eintreten, und eine mit Auslaß *e* für die Gase versehenen, unten offenen Sammelkammer *f*, die in einen Trog *g* mit hydraulischem Verschluß taucht, wo die sich verdichtende Säure aufgefangen wird. Die Kühlkammer ist aus einer Anzahl von an ihren Flanschen miteinander verlöteten Ringen *h* aufgebaut, deren jeder in der Querrichtung von mehreren (drei) Reihen hohler Platten *i* durchsetzt ist. Diese Platten erfüllen nicht ganz die Höhe des Ringes und werden durch Stege *k* geschützt. Die Kühlkammer *a* und Verteilungskammer *b* sind von einem Mantelgefäß *l* umschlossen, das unten mit einer Zuleitung *m* für Kühlwasser und oben mit einem Ablaufe *n* versehen ist. Mit diesem Mantelgefäß kommunizieren die Kühlplatten *i* an der Decke und am Boden durch Reihen von Schlitzen *e*. Die Deckenwand der Kühlplatten ist von innen nach außen ansteigend. Die Verteilungskammer *b* und Sammelkammer *f* sind ebenfalls aus Ringen *h* aufgebaut; auf Kammer *b* ist eine Anzahl von Stutzen *p* zur Einleitung des Spülwassers angeordnet. Die Vorrichtung wird mit Ausnahme des aus Schmiedeisen herzustellenden Mantels *l* aus reinem Gußblei hergestellt und durch einen auf vier Füßen ruhenden Gußeisenring *q* getragen. Die Kühlplatten sind durch zahlreiche Querstege *r* und die Ringe *h* durch Rippen *s* versteift.

Fig. 524.



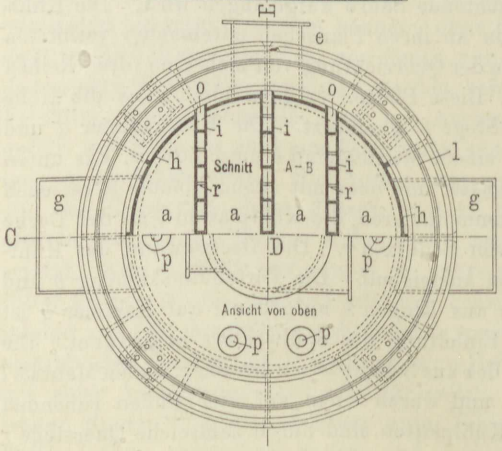


Fig. 525.

Die Röstgase treten durch *d* ein, erfüllen die Vorkammer *b* und verteilen sich dann auf die Zwischenräume der Kühlplatten *i*, strömen nach unten zur Sammelkammer *f* und durch *e* ab. Das Kühlwasser tritt unten durch die Leitung *m* in das Mantelgefäß *l* ein, steigt an den Kühlplatten *i* auf und durch *n* aus. Die sich daraus entwickelnden Luftblasen werden durch die ansteigenden Deckenwände der Kühlplatten in das Mantelgefäß abgeleitet. Die sich verdichtende Schwefelsäure tropft in den Trog *g* und fließt frei ab.

Zum Ausspülen des Kühlwassers wird durch die Deckenstutzen *p* Wasser eingelassen, das mit dem von den Kühlplatten abgewaschenen Schlamm beladen ebenfalls durch *g* austritt.

Die mit etwa 500° eintretenden Kiesröstgase werden durch einen einzigen Durchgang durch den Plattenkühler auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, und dabei eine sehr gute Ausscheidung der darin vorhandenen Schwefelsäure erzielt. Der Schlamm bäckt nicht an den Kühlplatten an, sondern ist leicht abzuspülen, was in Zeitabständen von vier bis sechs Wochen geschehen kann, ohne Gefahr von Verstopfung. Der Kühler ist nach Öffnung des Deckels *e* durch den Aufsatz *d* für Reparaturen leicht zugänglich; er ist sehr wirksam und haltbar und der Betrieb einfach und billig.

3. Kontaktapparate. In ihrem Engl. Pat. 11969 von 1902 beschrieb die Tentelewsche Fabrik einen röhren-

förmigen Kontaktapparat, der gegen Überhitzung durch Anbringung eines leeren Vorraumes geschützt ist, in den die Gase, nachdem sie entsprechend den Anzeigen eines in der Zone der stärksten Reaktion angebrachten Thermometers in richtiger Weise vorgewärmt sind, von oben eintreten, und in den die oberen Enden der Röhren eine bedeutende Menge der in ihnen entwickelten Wärme ausstrahlen. — Nachdem die Firma erkannt hatte, daß die stärkste Reaktion und größte Wärmeentwickelung in den oberen Teilen der Kontaktröhren vor sich geht, und in deren unteren Teilen nur ein geringer Umsatz und entsprechende Wärmeentwickelung stattfindet, nahm sie das D. R.-P. Nr. 178762 (Engl. Pat. 20952, 1904). Hiernach wird der Apparat in hintereinander geschaltete Reaktionsräume geteilt. Der Hauptteil der Kontaktmasse ist auf einer den Ausgleichsraum unten abschließenden Siebplatte in einer gleichmäßigen Schicht, und der Rest der Kontaktmasse unterhalb dieser Schicht in einer außer Verbindung mit dem Ausgleichraum stehenden und sorgfältig gegen Wärmeverlust geschützten Raum angeordnet. Der obere, mit den frischen Gasen in Berührung tretende Teil der Kontaktmasse kann infolge seiner Ausbreitung über eine große Fläche viel Wärme durch Ausstrahlung abgeben und sich soweit abkühlen, daß er durch die in ihm selbst entwickelte Wärme nicht überhitzt wird. Da andererseits die frischen Gase außerhalb des Apparates vermittelst der abziehenden Anhydridgase nach Maßgabe des über der Kontaktmasse angebrachten Thermometers nur so weit vorgewärmt werden, daß sie beim Durchgang durch den Ausgleichsraum nicht über die Umsetzungstemperatur erhitzt werden, so ist auch eine Überhitzung der Masse dadurch ausgeschlossen. Nach praktischen Versuchen wird die obere Kontaktmasse am besten in einer Schicht von solcher Stärke angeordnet, daß das Thermometer etwa 450°, d. i. die günstigste Umsetzungstemperatur, nicht überschreitet, und die Vorwärmung der frischen Gase wird auf den gleichen Punkt hin geregelt. Bei richtiger Auswahl der Verhältnisse zeigen die Gase nach dem Passieren der oberen Schicht Kontaktsubstanz eine Umsetzung von 90 bis 95 Proz., und nach dem Passieren der zweiten Abteilung eine solche von 97 bis 99 Proz. Die hier beschriebene Anordnung bewirkt gegenüber der in dem Engl. Pat. 11969 von 1902 beschriebenen wegen des geringeren Widerstandes eine Ersparnis von reichlich der Hälfte der Kraft für Bewegung der Gase. Auch ist der Apparat viel billiger, weil kleiner und weil die Siebunterlage für die Kontaktmasse aus Gußeisen gemacht werden kann; er ist leicht anzuwärmen, und arbeitet dann ohne jedes Heizmaterial.

Eine fernere Verbesserung ist geschützt durch D. R.-P. Nr. 227095; Engl. Pat. 23419 von 1909; Amer. Pat. 937148 (von Eschelmann, Harmuth und der Tentelewschen Chemischen Fabrik). Hier ist der die Hauptmenge der Kontaktmasse tragende Siebboden aus einer Anzahl von Elementen aufgebaut, von denen jedes mit vollwandigen, hohlen, aus der Masseschicht hervorragenden Türmchen besetzt ist, und die man im Falle von Ausbesserungen einzeln herausnehmen kann. Der Ausgleichsraum ist von einer stehenden heißen Gasschicht umschlossen.

Fig. 526 (a. f. S.) zeigt einen senkrechten Schnitt, Fig. 527 einen wagerechten Schnitt durch die rechtsseitige Hälfte nach Linie 2 bis 2 von Fig. 526. Die Vorrichtung besteht aus der oberen weiten zylindrischen Kammer *A*, die im Deckel *E* mit Gaseinlaß *H* versehen ist und den Ausgleichsraum *K* enthält, der unteren zylindrischen Kammer *C* von geringerem Durchmesser, und einem

beide Kammern verbindenden konischen Zwischenraum B, der zur Förderung der Mischung unten durch eine volle, mit Öffnung o in der Mitte versehenen Platte P abgeschlossen ist. In A befindet sich eine Siebplatte J, zusammengesetzt aus einzelnen auseinandernehmbaren Teilen. Zur Bildung des Ausgleichsraumes ist der Hohlkegelstutzen K mit der engeren Öffnung nach unten eingesetzt, der sich oben dicht an die Kammerwandung anschließt, am unteren Ende versehen mit dem Flansch h, der zusammen mit einem im Mittelteil von B angeordneten Gestell die Hauptmenge der Kontaktmasse stützt. Dieses Gestell besteht aus einem oberen und unteren Ringe i' und i, untereinander

Fig. 526.

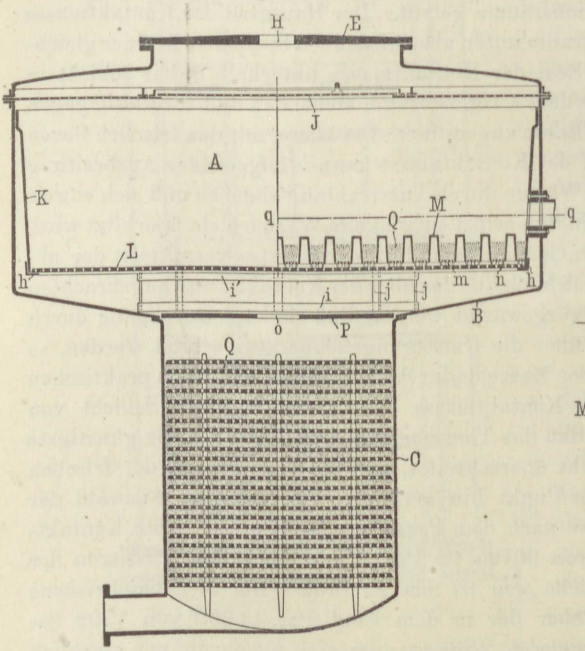
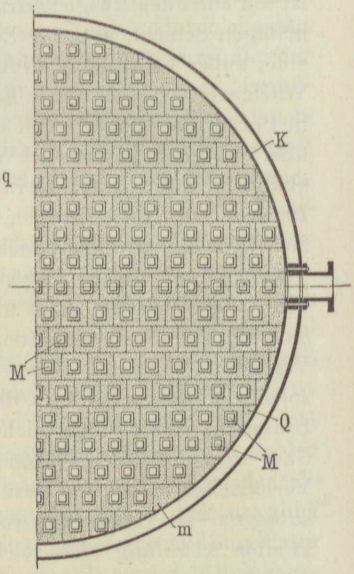


Fig. 527.



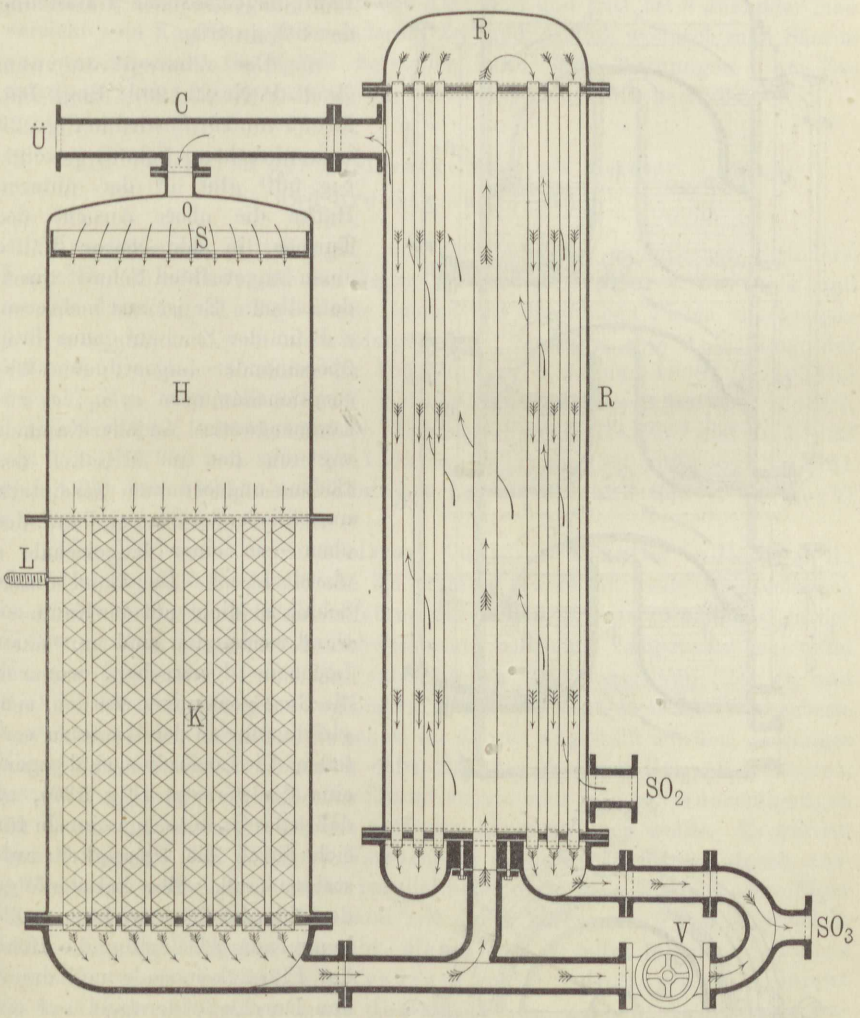
durch Säulchen j verbunden; der untere Ring ruht auf dem Boden der Zwischenkammer. Auf diesem ist unter Belassung eines Zwischenraumes ein zweiter, aus unter sich gleichen Elementen zusammengesetzten Siebboden angeordnet. Jedes solche Element besteht aus einer gelochten quadratischen Platte m, in deren Mitte sich ein hohles, vollwandiges, oben geschlossenes Türmchen M in Form einer abgestutzten Pyramide erhebt; unten ist das Türmchen offen und die Platte m mit einer entsprechenden Öffnung versehen. m ruht mit Füßchen n auf dem gelochten Boden L.

Die Hauptmenge der Kontaktmasse Q, z. B. platinierter Asbest, wird auf den Elementen m in einer bis nahe an das obere Ende der Türmchen M heranreichenden Schicht ausgebreitet. Will man zum Ersatz der Kontaktmasse abstellen, so hebt man nach Wegnahme des Deckels E die Siebplatte J heraus und kann dann jedes der Elemente m, M einzeln herausnehmen. Die Türmchen M entziehen der Kontaktmasse Q Wärme und führen diese durch Ausstrahlung an ihren Kopfteilen den Gasen zu; auch geben die aus Q austretenden Gase viel Wärme an die Bodenplatte L ab, die sie in die Türmchen M ableitet.

Auch der untere Boden wird am besten aus Einzelteilen auseinandernehmbar hergestellt, um etwa auf L fallende Kontaktmasse durch Herausheben des betreffenden Bodensiebes entfernen zu können.

Durch die Anordnung des nach unten sich verjüngenden und unten mit dem Kontaktmasseträger L, m, M versehenen Ausgleichsraumes ist um K

Fig. 528.



herum ein unten in freier Verbindung mit der Mischkammer B stehender und infolgedessen mit einer stagnierenden Gasschicht gefüllter Raum geschaffen, wodurch Wärmeverluste durch Ausstrahlung verhütet werden, abgesehen von einer in der Zeichnung fortgelassenen Wärmeschutzhülle.

4. Der Regulator, der oben S. 1328 erwähnt ist, wird in Fig. 528 in Verbindung mit dem Röhrenkontaktapparate gezeigt. Die Kontaktmasse ist in den Röhren K enthalten; H ist der Ausgleichsraum über denselben, S die Siebplatte, auf der die Hauptmasse der Kontaktmasse ruht, L das Thermo-

meter; *o* der obere Eintritt des Gases; *U* das Rohr, welches zu dem für Inbetriebsetzung des Apparates verwendeten Überhitzer führt; *C* das Verbindungsrohr mit dem Regulator; *R* der Regulator, *V* das Regulierventil. Die einfachen Pfeile zeigen den Lauf der von den Kiesöfen kommenden Gase; die gefiederten Pfeile den Lauf der Gase nach Umsetzung der SO_2 in SO_3.

Fig. 529.

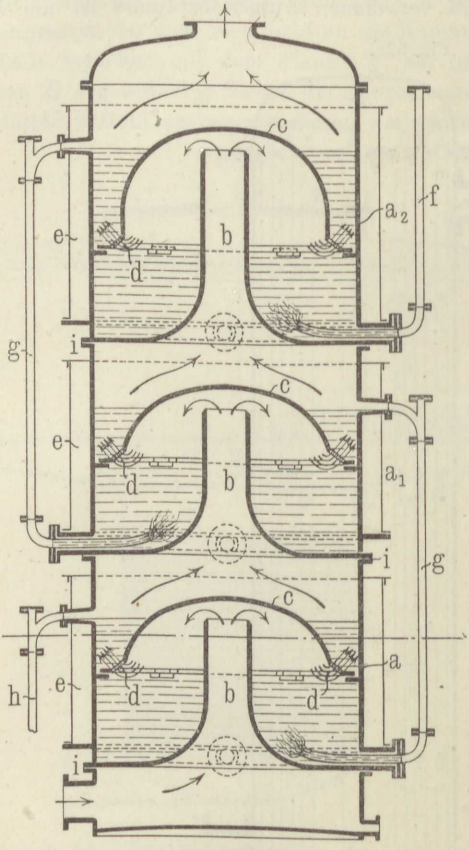
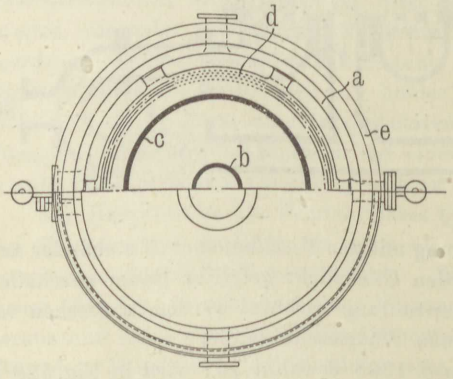


Fig. 530.



5. Der Absorptionsturm (D. R.-P. Nr. 211999; Engl. Pat. 22095 von 1907) wird in Fig. 529 in senkrechtem Schnitt gezeigt; Fig. 530 gibt in der unteren Hälfte die obere Ansicht des Turmes, in der oberen Hälfte einen wagerechten Schnitt durch denselben. Er ist aus mehreren, z. B. in der Zeichnung aus drei, übereinander angeordneten Absorptionskammern *a*, a_1, a_2 zusammengesetzt. In jeder Kammer ragt ein den im Mittelteil des Bodens angeordneten Gaseintritt umschließender Stutzen *b* auf, der oben von einer Kugelschale *c* überdeckt ist. Der Rand dieser Schale ist dicht mit der Kammerwand verbunden und mit einer Lochzone *d* versehen, wodurch die Gase gezwungen werden, sich gleichmäßig in der Breite zu verteilen. Die Lochreihen sind gegeneinander versetzt (Fig. 530), so daß jedes Gasbläschen einzeln für sich durch die Flüssigkeit aufsteigen muß. Man kann infolge der hierdurch bewirkten vollkommenen Absorption die Höhe der Flüssigkeitssäule und damit den Durchlaßwiderstand auf ein Minimum reduzieren. Eine wirksame Kühlung an der Lochzone wird erreicht durch den Kühlmantel *e* und die Anordnung der Lochzone in einem solchen Winkel zur Kammerwandung, daß die Flüssigkeit in der Richtung der Pfeile gegen die gekühlte Kammerwandung geschleudert wird. Der Kühlmantel ist in solcher Art angeordnet, daß die Absorptionssäure schon während ihres Aufsteigens gekühlt wird. In

der obersten Schale ist der Stutzen *b* und die entsprechende Kugelschale höher als in den unteren Kammern, um die Absorption der letzten Anteile der Gase zu befördern. Je feiner die Löcher *d*, desto schneller die Absorption. Am besten ist die Summe der Lochweiten gleich der Weite der Austrittsöffnung der Stutzen *b*.

Die Absorptionsschwefelsäure tritt entweder oben bei *f* ein, durchströmt mittels der Überleitungen *g* sämtliche Kammern und tritt bei *h* aus, oder man versieht jede Kammer mit besonderem Zu- und Abfluß, wodurch man Säuren von verschiedener Grädigkeit herstellen kann. Die Dichtungen *i* am Zusammenstoß der Kammern sind vor Berührung mit Säure geschützt.

III. Verfahren der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning zu Höchst.

Die folgenden Mitteilungen, aus der Feder des eigentlichen Erfinders, Herrn Dr. C. Krauß, und des Herrn Dr. Rudolf Müller v. Berneck sind mir für die vorige Auflage dieses Buches von der obigen Firma zugegangen und seien hiermit wörtlich wiedergegeben. Zunächst eine Aufzählung der Patente. Deutsche Patente: Nr. 105876 vom 6. Januar 1898; Nr. 109483 vom 17. Mai 1898; Nr. 113932, Nr. 119505, 3. Januar 1899; Nr. 135887, 7. Februar 1902; 139554; 169728. Englische Patente: Nr. 6057 und Nr. 14728 von 1898; Nr. 285 von 1899; Nr. 1385 von 1901; Nr. 2368 von 1901; Nr. 3161 und 4026 von 1902. Amerikanisches Patent: (Krauß und v. Berneck) Nr. 700512.

„Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höcht a. M., eine derjenigen Firmen, die als die ersten Schwefelsäureanhydrid technisch im großen nach dem Kontaktverfahren darstellten, arbeiteten zunächst in der Weise, daß sie konzentrierte Schwefelsäure bei hoher Temperatur zersetzten (Clemens Winkler), aus dem entstehenden Gasgemisch von SO_2, O_2 und H_2O das letztere entfernten und hierauf das $SO_2 + O_2$ über einen Platinasbestkontakt leiteten. Versuche, die schon vor Jahren angestellt wurden, gereinigte Kiesofengase direkt in technisch befriedigender Weise in SO_3 überzuführen, hatten nur geringen Erfolg. Die Schuld suchte man in den Verunreinigungen der Kiesofengase, die gänzlich zu entfernen kaum gelingen wollte. Es wurden deshalb längere Zeit hindurch Versuche in größerem Maßstabe, denen ausgedehnte Laboratoriumsversuche parallel liefen, mit reiner flüssiger schwefliger Säure und getrockneter Luft, später mit durch Verbrennung von Schwefel in Luft erzeugten Röstgasen gemacht, die zu dem Resultat führten, daß eine befriedigende prozentuale Ausbeute an SO_3 in bezug auf SO_2 leicht zu erzielen sei, wenn man den Reaktionsverlauf innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen einzwänge.

„Georg Lunge gebührt das Verdienst, diese Beobachtung zuerst gemacht und ihr auch zuerst öffentlich Ausdruck gegeben zu haben [1]). In seinem durch Vermittelung von E. Clark im Jahre 1888 genommenen Engl. Pat. 3166 sagt er nämlich wörtlich:

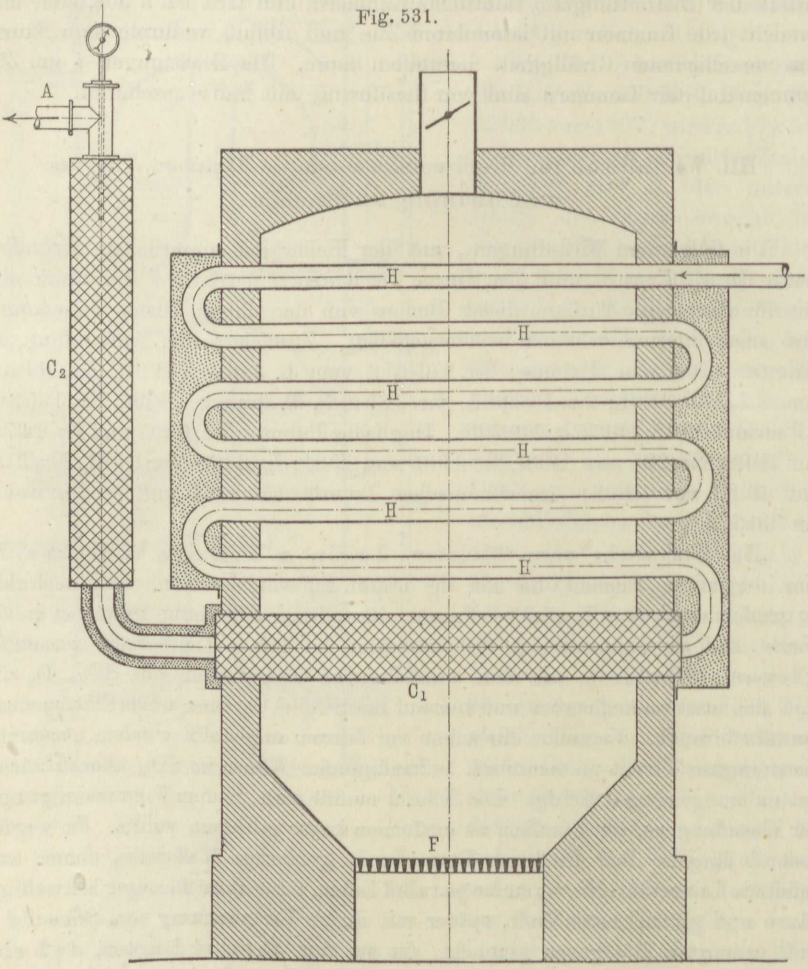
---

[1]) Ich kann doch die Priorität in dieser Beziehung nicht beanspruchen. Daß die Temperatur des Kontaktofens auf Dunkelrotglut gehalten werden müsse, ist schon oft vor mir ausgesprochen worden. G. L.

„The temperature in that part of the apparatus where the combination of SO_2 and O_2 takes place must be carefully regulated and must be neither too high nor too low (preferably at or below a dull red heat)."

„Auf Grund der gemachten Erfahrungen und Beobachtungen und auf Grund der für den SO_3-Kontaktprozeß fundamentalen Wahrnehmungen Lunges errichteten die Farbwerke nunmehr eine Anlage zur SO_3-Gewinnung aus Kies-

Fig. 531.



ofengasen für eine tägliche Leistung von etwa 15000 kg Kies. Die Röstgase wurden zunächst durch starke Hydratisierung (Waschen mit Dampf und Wasser) und Bisulfitlösung behufs Entfernung von Fl- und Cl-Verbindungen und darauf folgender Trennung mittels hochprozentiger Schwefelsäure (Monohydrat) in eigens konstruierten Apparaten von allen Verunreinigungen befreit und hierauf nach dem Kontaktofen geleitet (Fig. 531). Hier wurden sie in einem Röhrensystem H vorgewärmt und in den beiden Kontaktretorten C_1 und C_2 katalysiert. Die Retorte C_1 lag innerhalb des Ofens über dem Heizrost F, die Retorte C_2 außerhalb des Ofens. Gasstrom und Feuerung wurden so reguliert, daß die bei A aus der Retorte C_2 austretenden Gase eine Temperatur

von 400 bis 450° C zeigten. Die Gase wurden hierauf gekühlt und schließlich in sogenannten gußeisernen Fängern (Absorbern) durch konzentrierte Schwefelsäure das gebildete SO_3 absorbiert. Die Fänger waren in etagenförmige Abteilungen geteilt; oben floß Säure ein, unten floß Oleum ab. Die Gase waren auf ihrem Wege gezwungen, durch die auf jeder Etage befindliche Säuresäule hindurchzutreten; wegen der Absorptionswärme wurden die Fänger durch Außenberieselung gekühlt. Die Anlage arbeitete jahrelang durchaus zufriedenstellend. Bald jedoch reifte der Gedanke, die zur Heizung der Gase erforderliche bedeutende Wärmemenge einer der im Prozeß auftretenden Wärmequellen zu entnehmen. Als bequemste wurde die in den Reaktionsgasen beim Austreten aus dem Kontaktraum aufgespeicherte Wärme gewählt.

„Das Resultat dieser Versuche ist das D. R.-P. Nr. 105876, dessen Anspruch lautet:

„Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Ausnutzung der bei der Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff entstehenden Verbindungswärme, dadurch gekennzeichnet, daß die in den austretenden Schwefelsäureanhydridgasen aufgespeicherte Wärme auf die in die Reaktionskammer einströmenden Gase zur Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Temperatur übertragen wird."

„Die Ausführung im großen Maßstabe bereitete jedoch zunächst bedeutende Schwierigkeiten. Namentlich war es bei den hier in Frage kommenden sehr großen Dimensionen der Apparate nicht leicht, den Reaktionsverlauf innerhalb der für die Bildung von SO_3 günstigsten Temperaturen zu halten. Diesem Übelstande wurde durch das D. R.-P. Nr. 119505 abgeholfen. Durch dasselbe wird eine Regulierung der Temperatur in dem Kontaktraum dadurch hervorgerufen, daß man den in dem Kontaktraum befindlichen, durch Reaktionswärme überhitzten Reaktionsgasen unmittelbar SO_2 haltende kalte Gase zumischt und dadurch die Temperatur jeweilig herabdrückt.

„In Verbindung mit den bisher geschilderten Arbeiten wurden zu gleicher Zeit Untersuchungen angestellt, um zu ermitteln, welchen Einfluß eine Kompression der Röstgase auf die Bildung von SO_3 ausübt. Bekanntlich hatten Schröder und Hänisch (D. R.-P. Nr. 42215) vorgeschlagen, die Reaktion bei einem Überdruck von zwei bis drei Atmosphären vorzunehmen. Eingehende Untersuchungen haben nun ergeben, wie in dem ersterwähnten D. R.-P. ausdrücklich hervorgehoben worden ist, „daß die Reaktion bei jedem Druck, am besten aber bei Überdruck quantitativ von statten geht". Sie haben aber auch ferner ergeben, daß der durch künstlichen Überdruck hervorgerufene Vorteil einer geringen Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des SO_3 in gar keinem Verhältnis zu dem Mehrverbrauch an Dampf steht, den dieser Überdruck erfordert.

„Das Bestreben der Farbwerke war deshalb von Anfang an darauf gerichtet, den inneren Widerstand der Apparate möglichst zu reduzieren, um dadurch die Dampfkosten möglichst zu verringern.

„Daß jedoch der Druck bei der Reaktion eine wichtige Rolle spielt, geht aus folgender Betrachtung (nach Bredig) hervor:

„Wenn man mit P den Gesamtdruck eines Systems in Atmosphären mit p_{SO_2}, p_{SO_3}, p_{O_2}, p_{N_2} die Partialdrucke in Atmosphären mit c_{SO_2}, c_{SO_3} usw.,

die Konzentration des SO_2, SO_3 usw. in Gramm-Mol. pro Liter, mit T die absolute Temperatur bezeichnet, so gelten folgende Gleichungen:

$$P = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2} + p_{N_2} \qquad p_{SO_2} = 22{,}35\, c_{SO_2} \frac{T}{273}$$

$$p_{O_2} = P - (p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{N_2}) \qquad p_{SO_3} = 22{,}35\, c_{SO_3} \frac{T}{273}$$

$$p_{O_2} = P - 22{,}35 \frac{T}{273} (c_{SO_3} + c_{SO_2} + c_{N_2}) \qquad p_{O_2} = 22{,}35\, c_{O_2} \frac{T}{273}$$

$$\frac{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}}{p_{SO_3}} K_T \qquad p_{N_2} = 22{,}35\, c_{N_2} \frac{T}{273}$$

$$\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} = \sqrt{\frac{K_T}{p_{O_2}}} = \sqrt{\frac{K_T \cdot 273}{22{,}35 \cdot c_{O_2} T}}$$

$$\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} = \frac{c_{SO_2}}{c_{SO_3}} \sqrt{\frac{K_T}{P - 22{,}35 \frac{T}{273} (c_{SO_3} + c_{SO_2} + c_{N_2})}}$$

„Man bestimmt nun K für verschiedene weit auseinanderliegende Temperaturen, desgleichen die Mengen c_{N_2} und $c_{SO_2} + c_{SO_3}$. Setzt man die gefundenen Werte in die letzte Gleichung ein, so kommt man zu dem Resultat, daß der Druck unter bestimmten Verhältnissen einen sehr bedeutenden Einfluß auf das Gleichgewicht ($2\,SO_2 + O_2 + x \rightleftarrows 2\,SO_3$) auszuüben vermag, daß aber bei den für die Technik in Frage kommenden Drucken dieser Einfluß ein so minimaler ist, daß der durch dieselben erzielte Vorteil durch die Mehrkosten der Betriebskraft bei weitem überragt wird.

„Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten war von großem Wert, denn nur dann hat man die Sicherheit, daß das Gleichgewicht erreicht ist, wenn die aus den analytischen Daten berechnete Konstante den richtigen für die betreffende Temperatur gültigen Wert besitzt. Schließlich kann man, wenn man die Konstante für eine oder mehrere Temperaturen kennt, den Wert für K für jede beliebige andere Temperatur mit Hilfe der Wärmetönung berechnen.

„Zur Bestimmung dieser Konstanten wurde in der Weise verfahren, daß Röhren von Jenaer Bombenglas mit etwa 20 ccm Inhalt, welche beiderseits in lange Kapillaren ausliefen, mit etwa 5 g SO_3 beschickt wurden. Darauf wurde die eine Kapillare zugeschmolzen und mit der Luftpumpe die Luft vollkommen herausgesaugt. Es gelingt dies leichter, wenn man die SO_3 zum Sieden bringt, die schwereren SO_3-Dämpfe verdrängen dann die Luft vollkommen. Nachdem etwa 90 Proz. der SO_3 verdampft waren, wurde auch die zweite Kapillare vor der Luftpumpe abgeschmolzen. Die Röhren, welche überdies noch je 1 m Platindraht als Katalysator enthielten, wurden alsdann drei bis vier Tage in einem Thermostat bei der gewünschten Temperatur gehalten. Der Platindraht war unbedingt notwendig, denn ohne diesen verlief die Reaktion so langsam, daß selbst nach wochenlanger Erhitzung das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

„Als Versuchstemperaturen wurden 465 und 515° gewählt. Bei niederer Temperatur konnte nicht gearbeitet werden, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein war, bei höheren Temperaturen wurde das Glas weich und die Röhren wurden aufgeblasen.

„Nach Eintritt des Gleichgewichtes wurde der Röhreninhalt analysiert und aus den analytischen Daten die Konstante berechnet. Um diese Konstante zu berechnen, muß man die Konzentrationen SO_3, SO_2 und O_2 kennen. Da nun die Bestimmung aller drei Bestandteile auf große Schwierigkeiten stieß, wurde nur SO_3 und SO_2 bestimmt. Die Konzentration der SO_2 muß der Konzentration des O_2 proportional sein.

„Die Gleichgewichtsformel

$$\frac{(C.SO_3)^2}{(C.SO_2)^2 \times C.O_2} = K$$

geht dann über in

$$\frac{(C.SO_3)^2}{(C.SO_2)^3} = K.$$

Nach dieser Formel sind die Konstanten berechnet worden.

„Die Übereinstimmung der so ermittelten Konstanten ist nicht sehr gut was einerseits den Grund darin hat, daß Staub durch einen Sauerstoffverbrauch die Zusammensetzung des Gasgemisches änderte, andererseits werden auch die Glasröhren bei diesen Temperaturen etwas angegriffen. In einzelnen wenigen Fällen wurde sogar der Platindraht verändert, indem er auf der Oberfläche blauschwarz anlief. Derartig veränderter Draht nahm, wenn er an der Luft geglüht wurde, seine helle metallische Farbe wieder an. Der dunkle Überzug dürfte wohl aus einem Platinoxyd bestehen.

„Als Werte für K wurden erhalten, als Durchschnitt von 14 bzw. 12 Bestimmungen bei 515°: im Mittel 18 590 000, bei 465° 83 618 000.

„Das Volumen der Röhren wurde in Litern ausgedrückt.

„Um festzustellen, ob die erhaltenen Werte richtig sind, wurden auch die oben beschriebenen Glasröhren mit einem Gasgemisch $2SO_2 + O_2$ beschickt und bis zum Eintritt des Gleichgewichtes erhitzt. Die Werte für K, welche dabei erhalten wurden, stimmen der Größenordnung nach mit den vorstehenden überein.

„Setzt man diese Gleichgewichtskonstanten in die Formel ein, welche die Wärmetönung in Beziehung zu den Gleichgewichtskonstanten bringt [1]), so erhält man für die Wärmetönung Q, wenn K_1 die Gleichgewichtskonstante bei T_1, K_2 die Konstante bei T_2 ist:

$$Q = \frac{4{,}584\,(\log K_2 - \log K_1)\,T_1 T_2}{T_2 - T_1}\,\text{cal}$$

$$Q = \frac{4{,}584\,(\log 83\,618\,000 - \log 18\,590\,000)\,787{,}737}{50} = 34\,670\,\text{cal},$$

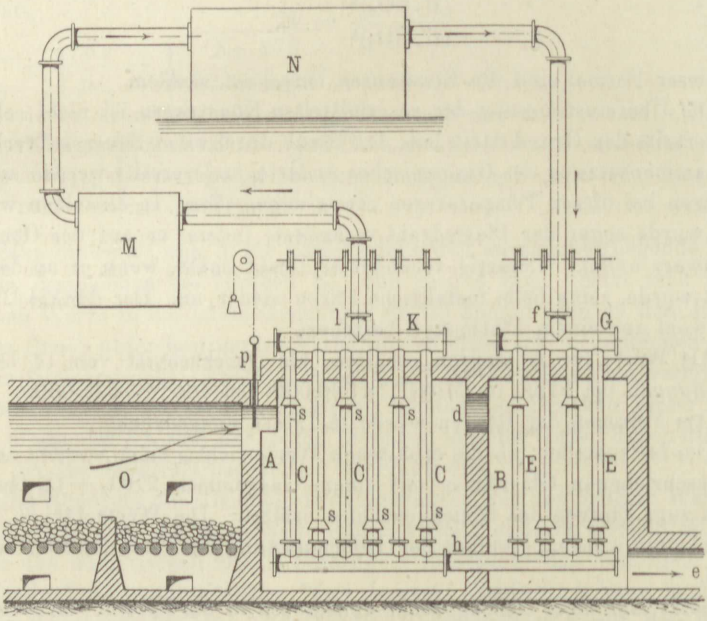
also $(SO_2, O) = 17{,}3$ Cal, während Thomsen 20,5 und Berthelot 22,6 Cal angeben [2]).

„Nachdem es so gelungen war, die sehr bedeutenden Unkosten für direkte Heizung der Gase aus dem Kontaktprozeß zu eliminieren und die Kosten für Dampf durch Vermeidung von höherem Überdruck herabzumindern, wurden die Bemühungen darauf gerichtet, die Dampfkosten, welche durch die Bewegung der gewaltigen Gasmengen durch die Apparate hindurch verursacht werden, ebenfalls möglichst zu sparen. Die Anwendung von Kaminzug erschien vorläufig

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, S. 599. — [2]) Ostwald, Lehrbuch, II, 1, S. 123, 124.

gänzlich aussichtslos wegen des immerhin beträchtlichen inneren Widerstandes der einzelnen Apparate, namentlich der Reinigung und Absorption. Der Dampf als Bewegungsmechanismus mußte also deshalb beibehalten werden, und es konnte sich nur um Auffindung einer billigeren Dampferzeugung handeln. Diese bot sich wiederum im Prozeß selbst dar, nämlich in der sehr bedeutenden Verbrennungswärme des Pyrits im Kiesofen. Die Mittel und Wege, die eingeschlagen wurden, sind folgende (Fig. 532). Die Verbrennungsgase treten mit einer Temperatur von etwa 600 bis 700° aus dem Kiesofen *O* in eine Kammer, die durch eine Scheidewand in zwei Teile *A* und *B* geteilt

Fig. 532.



ist. In der ersten Abteilung *A* umspülen sie einen mit beweglichen Schabern *S* versehenen eisernen Röhrenapparat *C* und geben einen Teil ihrer Wärme an im Inneren des Apparates zirkulierendes Wasser ab, bzw. bringen es zum Verdampfen. Alsdann treten die Gase durch die Öffnung *d* der Scheidewand in die zweite Abteilung *B*, umspülen hier ein System von ebenfalls mit Schabern versehenen Röhren *E*, die mit dem ersten Rohrsystem kommunizieren. An diesen zweiten Röhrenapparat geben die Gase den Rest der in ihnen aufgespeicherten Wärme ab. Dem Gasweg in den beiden Kammern entgegenströmend wird das Wasser bei *f* in den Röhrenapparat eingeführt, durchströmt ihn unter Aufnahme von Wärme und tritt so vorgeheizt bei *H* in den Röhrenapparat *K*, in welchem es durch umspülende heißeste Röstgase in Dampf übergeführt wird. Der Dampf entweicht bei *l* und gelangt in den Wärmeregulator *M*, aus dem er mit möglichst gleichmäßiger Temperatur einer Kaltdampfmaschinenanlage *N* zugeführt wird. Von hier aus wird das sich ergebende Kondenswasser wiederum nach *G* zurückgeleitet. Die Versuche sind noch nicht zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt.

„Im innigsten Zusammenhange mit den bisher angeführten, meist auf technischem Gebiete sich bewegenden Versuchen und Beobachtungen wurden im Laboratorium die eingehendsten Untersuchungen und Studien über den katalytischen Prozeß selbst und den dabei zu verwendenden katalytischen Substanzen angestellt und sind zum Teil noch in Arbeit.

„Die Reaktion $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ müßte, da sich die Konzentration zweier Stoffe ändert, nach heutiger Anschauung eine Reaktion zweiter oder dritter Ordnung sein. Da nun aber in den technischen Röstgasen von 6 bis 7 Vol.-Proz. SO_2 ein ganz erheblicher Überschuß an Sauerstoff vorhanden ist, so wird sich praktisch in erheblichem Maße nur die Konzentration des SO_2 ändern und der Vorgang annähern als ein solcher erster Ordnung verlaufen, d. h. die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge ist direkt proportional der Konzentration des SO_2.

„Setzt man die Zeit, welche notwendig ist, aus dem vorhandenen Kiesofengasgemisch die ersten 10 Proz. des SO_2 in SO_3 überzuführen gleich 1, so wird in der zweiten Einheitszeit aus dem nunmehrigen Gasgemisch, das nur noch 90 Proz. des ursprünglich vorhandenen SO_2 enthält, jetzt nicht mehr 10 Proz., sondern nur 9 Proz. des ursprünglichen SO_2 umgewandelt. Um also die zweiten 10 Proz. SO_2 voll zu katalysieren, sind demnach 10/9 Zeiteinheiten erforderlich; wenn man dieselbe Überlegung auf jede der folgenden 10 Proz. anwendet, so erhält man nachstehende Reihe:

Proz. SO_2	Zeiteinheit = Katalysatoreinheit		
100 bis 90	10/10 = 1		
90 „ 80	10/9 = 1,11		
80 „ 70	10/8 = 1,25		
70 „ 60	10/7 = 1,43		
60 „ 50	10/6 = 1,67	14,3	
50 „ 40	10/5 = 2,00		
40 „ 30	10/4 = 2,50		
30 „ 20	10/3 = 3,33		
20 „ 10	10/2 = 5	15	
10 „ 0	10/1 = 10		

„Arbeitet man nun, wie im vorliegenden Falle, mit strömenden Gasen, so bedeutet die Zeit hier „Berührungszeit der Gase mit dem Katalysator“ und „Zeiteinheit“ die Katalysatoreneinheit 1, die nötig ist, in der Zeiteinheit die ersten 10 Proz. SO_2 des Gasgemisches zu katalysieren. Aus dieser Betrachtung geht daher hervor, daß zur Umwandlung der ersten 80 Proz. SO_2 eines Kiesofengases in SO_3 fast die gleiche Zeit bzw. die gleiche Katalysatorenmenge notwendig ist, wie zur Umwandlung der letzten 20 Proz., gleiche Temperaturen selbstverständlich vorausgesetzt.

„Bei jedem chemischen Reaktionsverlauf, einerlei ob er endotherm oder exotherm ist, sind Reaktionsgeschwindigkeiten und schließlich eintretendes Gleichgewicht von der Versuchstemperatur abhängig oder mit anderen Worten: bei sonst gleichen Versuchsbedingungen gehört zu jeder Temperatur eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit und ein bestimmtes Gleichgewicht. In bezug auf die nähere Abhängigkeit von der Temperatur weiß man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur wächst und das Gleichgewicht mit steigender Temperatur, wie die Thermodynamik lehrt und zahlreiche Experimente bestätigt haben, in dem Sinne sich verschiebt, daß die

Produkte sich vermehren, welche unter Wärmeaufnahme entstehen. Während man nun früher in bezug auf die Temperatur innerhalb des Kontaktraumes in den Patenten in der Fachliteratur entweder gar keine Angabe fand oder nur mit dem dehnbaren Begriff der Hellrotglut operierte, sprach das eingangs erwähnte englische Patent Lunges zum erstenmal den Gedanken aus, daß die Temperatur innnerhalb des Kontaktraumes sorgfältig reguliert werden müsse. Diesen Gedanken der Temperaturregulierung griffen die Farbwerke in ihrem ebenfalls schon erwähnten D. R.-P. Nr. 119505 auf. Bekundete nun die genaue Temperaturregulierung gegenüber den älteren Verfahren einen bedeutenden Fortschritt, so zeigt sie uns jedoch auf der anderen Seite recht deutlich, daß sie keinesfalls auf eine volle und klare Erkenntnis derjenigen Vorgänge gegründet ist, die sich innerhalb des Kontaktraumes abspielen und aus diesem Grunde keinen Anspruch erheben kann, wirklich rationell zu sein. Das Ziel, das erstrebenswert war, ist möglichst große Reaktionsgeschwindigkeit (kleinste Kontaktmasse) bei gleichzeitig größtmöglichster Ausbeute an SO_3. Nun lehrt aber schon eine oberflächliche Betrachtung, daß eine Vereinigung dieser beiden Momente beim SO_3-Verfahren nach den bisherigen Arbeitsmethoden schwer zu erreichen sein wird. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit können wir zwar durch Temperatursteigerung beliebig erhöhen, dadurch verschieben wir aber gleichzeitig das Gleichgewicht zwischen SO_3, O_2 und SO_3. Das Experiment bestätigt diese Folgerung unzweideutig. Während bei einer Temperatur von 400° die Reaktion fast quantitativ verläuft, ändert sich der Gleichgewichtszustand mit Steigerung der Temperatur zu Ungunsten der SO_3-Bildung und man erhält bei etwa 500° nur etwa 90 Proz. und bei etwa 530° ungefähr 80 Proz. Ausbeute an SO_3 vom angewandten SO_2.

„Weiterhin ergab die Untersuchung, daß das Wachsen der Reaktionsgeschwindigkeit überraschend groß ist; so ist sie bei Gegenwart von fein verteiltem Platin als Katalysator bei etwa 500° ungefähr 60- bis 80mal so groß wie bei 400°, und bei noch höherer Temperatur wird sie noch größer. Während eine Kontaktmasse also, die bei 400° C in einer bestimmten Zeiteinheit 100 Tle. SO_2 zu SO_3 zu katalysieren imstande ist, wandelt sie unseren Erfahrungen gemäß in derselben Zeit bei etwa 520° etwa $80 \times 80 = 6400$ Tle. SO_2 zu SO_3 um. Bei noch höherer Temperatur gestaltet sich das Verhältnis noch günstiger.

„Aus dieser experimentell festgestellten Tatsache folgt, daß die wirklich großen Reaktionsgeschwindigkeiten selbst bei Anwendung besonders guter Katalysatoren, wie es fein verteiltes Platin ist, erst bei den Temperaturen eintreten, bei denen die prozentuale Ausbeute an SO_3 schlecht zu werden beginnt und daß eine Vereinigung der beiden günstigen Momente nicht möglich ist, solange man, wie es bisher ausnahmslos der Fall war, bestrebt ist, den ganzen Kontaktraum auf gleicher Temperatur zu halten[1]).

„Es wurden deshalb Versuche angestellt, den katalytischen Prozeß innerhalb des Kontaktraumes sich nicht bei konstanter, sondern bei wechselnder Temperatur abspielen zu lassen, und zwar in der Weise, daß in der ersten

[1]) Empirisch hat man schon früher verschiedene Temperaturen im Kontaktofen angewendet. Vgl. Knietsch, a. a. O., S. 4085. G. L.

Reaktionszone die Temperatur so hoch gehalten wurde, daß möglichst schnell der größte Teil des SO_2 zu SO_3 oxydiert wird und daß hierauf die Reaktionsgase auf etwa 400° herabgekühlt wurden und mit dieser niederen Temperatur die zweite Kontaktzone durchstrichen, wo dann der Rest des SO_2 zur Oxydation gebracht wird. Das Resultat dieser Arbeiten ist das französische Patent vom 22. Dezember 1900, Nr. 307 624 und das englische Patent 1385 von 1901 (Deutsche Anmeldung F. Nr. 13 628), dessen Anspruch lautet:

„Verfahren zur Gewinnung von SO_3 aus SO_2 und O haltenden Gasen mittels des sogenannten Kontaktprozesses, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch durch den ersten Teil des Kontaktraumes bzw. bei mehreren Kontakträumen durch den oder die ersten derselben bei einer Temperatur hindurchleitet, welche merkbar über den für die SO_3-Bildung besonders günstigen Gleichgewichtstemperaturen liegt und sie hierauf im zweiten Teile des Kontaktraumes bzw. bei Anwendung mehrerer solcher Räume den oder die folgenden Kontakträume bei einer niedrigeren Temperatur passieren läßt, bei welcher sich die SO_3-Bildung mit erhöhter Ausbeute, auf SO_2 bezogen, vollzieht."

„Was die technische Ausführung dieses Verfahrens betrifft, so gelangt man zum Ziele, einmal, indem man vor dem bisherigen einen Kontakt einen zweiten kleineren schaltet. Man läßt in diesem Falle die Reaktionsgase mit höherer Temperatur, z. B. mit 530°, einen kleinen Kontakt durchstreichen, wo etwa 75 bis 80 Proz. des vorhandenen SO_2 zu SO_3 umgewandelt werden; hierauf kühlt man entweder indirekt durch Außenkühlung mittels eines Rohrsystems oder durch Innenkühlung mittels direkter Vermischung der heißen Reaktionsgase mit kalten, den Reaktionsprozeß nicht störenden Gasen, die aus dem Kontaktraume austretenden noch etwa 20 bis 25° SO_2 haltenden Gase auf etwa 400° herunter und läßt sie bei dieser Temperatur durch den zweiten Kontaktraum hindurchgehen, wo dann beinahe der ganze Rest des SO_2 oxydiert wird. Ein zweiter technisch bequemer Weg ist der, daß man den Kontaktraum sehr lang auseinander zieht und die mit etwa 530° eintretenden Gase allmählich bis zu ihrem Austritt aus dem Kontaktraum auf etwa 430° herabkühlt.

„Alle diese erwähnten Betrachtungen und Erfahrungen ermöglichten es nun auch, in bezug auf die Kontaktsubstanz bedeutende Vereinfachungen und Ersparnisse in dem Anhydridprozeß einzuführen, da man selbstverständlich in der heißen Zone des eben erwähnten Prozesses nicht mit dem so außerordentlich teuren Platin, sondern mit den erst bei solch höheren Temperaturen arbeitenden billigeren Kontaktsubstanzen arbeiten wird. Zu diesem Zwecke wurde eine große Anzahl von Elementen bzw. deren Verbindungen auf die katalysatorischen Eigenschaften hin untersucht.

Als Katalysatoren wirksam erwiesen sich:

1. Das Platin.

2. Die Vanadinsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure, außerdem die merkwürdigen komplexen Verbindungen, die diese Säuren miteinander zu bilden vermögen.

3. Die Oxyde und Sulfate des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers, des Silbers, des Mangans, des Chroms und des Urans usw.

4. Die Sauerstoffverbindungen des Cers, Didyms, Lanthans, Zirkons, Thors, Titans, Siliciums und einer großen Anzahl seltener Elemente.

5. Mischungen der oben erwähnten Katalysatoren miteinander.

„Aus der sogenannten Platingruppe kommt für den vorliegenden Kontaktprozeß ganz allein das Platin in Frage. Das Iridium katalysiert, entgegen der allgemeinen Ansicht, nur ungemein träge, desgleichen das Palladium. Das Platin katalysiert unter gewissen Bedingungen schon bei 200° C sehr lebhaft und wird in seiner Wirksamkeit von keiner bisher gekannten chemischen Substanz auch nur annähernd erreicht.

„Von den unter 2. aufgeführten Verbindungen erweisen sich die Vanadinsäure und die Wolframsäure ungefähr gleich wirksam, während die Molybdänsäure in der Wirkung den beiden erstgenannten nachsteht.

„Von den unter 3. genannten Substanzen sind das Nickel- und das Kobaltsulfat die bei weitem wirksamsten; dieselben stehen in ihrer katalytischen Wirksamkeit noch über der Vanadinsäure. Das Eisen wirkt nur als Oxydverbindung. Oxydulverbindungen gehen zunächst unter Aufnahme von SO_2 und O_2 in das Ferrisulfat über, welches sehr schnell in Fe_2O_3 und SO_3 zerfällt, so daß als Katalysator reines Fe_2O_3 zurückbleibt. Cu wirkt etwas schwächer als Ni und Co. Das Silber (als Sulfat) ist ebenfalls ein guter Katalysator (Gold katalysiert gar nicht!), während das Uran am wenigsten wirksam ist.

„Die unter 4. aufgeführten Substanzen sind im allgemeinen sehr träge Katalysatoren, doch scheinen einige von ihnen, so namentlich die SiO_2 im frisch gefällten oder frisch aufgeschlossenen Zustande die Eigenschaft zu besitzen, die Wirkung gewisser Katalysatoren zu verstärken.

„Die Untersuchungen über die Katalysatoren sind noch im Gange.

„Große Aufmerksamkeit wurde ferner den sogenannten Kontaktgiften zugewandt und sei hier auf eine interessante und höchst wichtige Beobachtung hingewiesen, die im Laboratorium gemacht wurde und die in der Praxis im großen sich mehrfach bewährt hat. Beim Studieren der in den Kiesofengasen nachweisbaren Platinkontaktgifte kamen in Frage:

H_2O (als H_2SO_4), CO, S, Hg, As, Se, Te, Sb, Tl und Pb.

„Hg und CO erwiesen sich als vollkommen unschädlich. S und H_2O in Form von Dampf oder Schwefelsäurenebeln hinderte die Reaktionstätigkeit oder brachte dieselbe ganz zum Stillstand, je nach der Menge des S bzw. H_2O. Die Vergiftung schwand jedoch sofort gänzlich, wenn diese Substanzen aus den Gasen wieder entfernt wurden; der Kontakt arbeitete dann ebenso gut wie früher.

„Arsen, Selen, Tellur und Antimon erwiesen sich als sehr starke Gifte, die selbst in kleinen Mengen die Wirksamkeit des Platins dauernd zu stören vermögen. Diese Elemente scheinen zu nicht flüchtigen Sauerstoffverbindungen oxydiert zu werden und sich mit dem Platin chemisch zu verbinden. Außerdem scheint noch eine diesen Elementen sehr nahestehende Substanz in gewissen Kiesen vorhanden zu sein, die sich als höchst starkes Platingift ausweist, die aber genau zu identifizieren bisher nicht gelang.

„Namentlich scheint das Selen und Tellur eine dauernde Vergiftung des Kontaktes hervorzurufen, Antimon, Thallium und Blei können nur bei sehr unvollkommener Reinigung in Frage kommen, während das Arsen wohl momentan vergiftet, jedoch mit der Zeit wieder zu verschwinden scheint, namentlich, wenn Spuren von Feuchtigkeit in den Gasen vorhanden sind.

Mischt man nämlich den in den Kontakt einströmenden gereinigten Kiesofengasen Wasserdampf bei, so tritt die überraschende Erscheinung ein, daß alles im Kontakt niedergeschlagene Arsen als flüchtige Verbindung mit den Reaktionsgasen entweicht und der Platinkontakt seine alte Wirksamkeit zurückerhält. (Deutsche Patentanmeldung vom 5. Februar 1902.) Das Arsen scheint die Eigenschaft zu haben, auch auf fast alle anderen SO_3-Katalysatoren vergiftend einzuwirken [1]).

„Nachdem, wie oben erwähnt, die Wege erschlossen waren, die zur teilweisen Eliminierung des teuren Platins als Kontaktsubstanz aus dem SO_3-Prozeß führten, waren die nächsten Bestrebungen darauf gerichtet, sich gänzlich vom Platin zu emanzipieren.

„Die Reaktion, auf welche sich der katalytische Prozeß gründet, kann man wie folgt formulieren:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3,$$

worin das Zeichen $\rightleftarrows$ sagen will, daß die Reaktion umkehrbar ist, und sich dieselbe wie in der einen, so auch in der anderen Richtung vollziehen kann. Für jede Temperatur herrscht nur ein bestimmtes Gleichgewicht, und letzteres wird geregelt durch das Massenwirkungsgesetz, nach welchem das Produkt der aktiven Masse (d. i. Anzahl der Molekeln in der Volumeneinheit) der auf der einen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe, dividiert durch das Produkt der auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung stehenden, gleich einer Konstanten ist, die nur mit der Temperatur variiert. Wenn K die Konstante und C die Konzentration bedeutet, so gilt die Gleichung:

$$\frac{C(SO_2)^2 \cdot C(O_2)^2}{C(SO_3)^2} = K.$$

(Die Anzahl der Molekeln, die miteinander reagieren, treten bekanntlich als Exponenten auf. Nernst, Theoret. Chemie, 2. Aufl., S. 404.) Aus dieser Gleichung ersehen wir einmal, daß, wenn man bei gegebener Temperatur möglichst viel SO_2 in SO_3 überführen will, man entweder zweckmäßig mit möglichst hohem Sauerstoffgehalt bzw. Luftüberschuß arbeiten muß, da dann das Gleichgewicht für SO_3 günstiger wird (dies würde aber unrationell sein wegen der starken Vermehrung der zu bewegenden Gasmassen), oder man entfernt das schon gebildete SO_3 aus den Gasen und katalysiert letztere nochmals. Es muß sich dann, da die Konstante K ja unverändert bleibt, die entsprechende Menge SO_3 von neuem bilden. Kühlt man deshalb die Röstgase nach dem Passieren des Kontaktraumes und nach teilweiser Umwandlung in SO_3 ab, entfernt das gebildete SO_3 durch Absorption und leitet die Gase nach Wiedererwärmung durch einen zweiten Kontaktraum, so tritt folgendes in Erscheinung:

„Im ersten Kontaktraum, in dem die Temperatur z. B. 520° sei und der als Kontaktsubstanz Nickelsulfat enthält, seien etwa 80 Proz. SO_2 zu SO_3 umgesetzt; nach der Absorption von SO_3 behält man also noch $^1/_5$ der ursprünglichen Menge SO_2 übrig. Leitet man die Gase nun durch einen zweiten Kontaktraum bei ebenfalls 520° über Nickelsulfat, so wird hier das letzte $^1/_5$ SO_2 zu wieder annähernd 80 Proz. in SO_3 verwandelt. Insgesamt sind somit bei der Temperatur von 520° rund 96 Proz. des gesamten SO_2 in SO_3

[1]) Vgl. jedoch S. 1289.

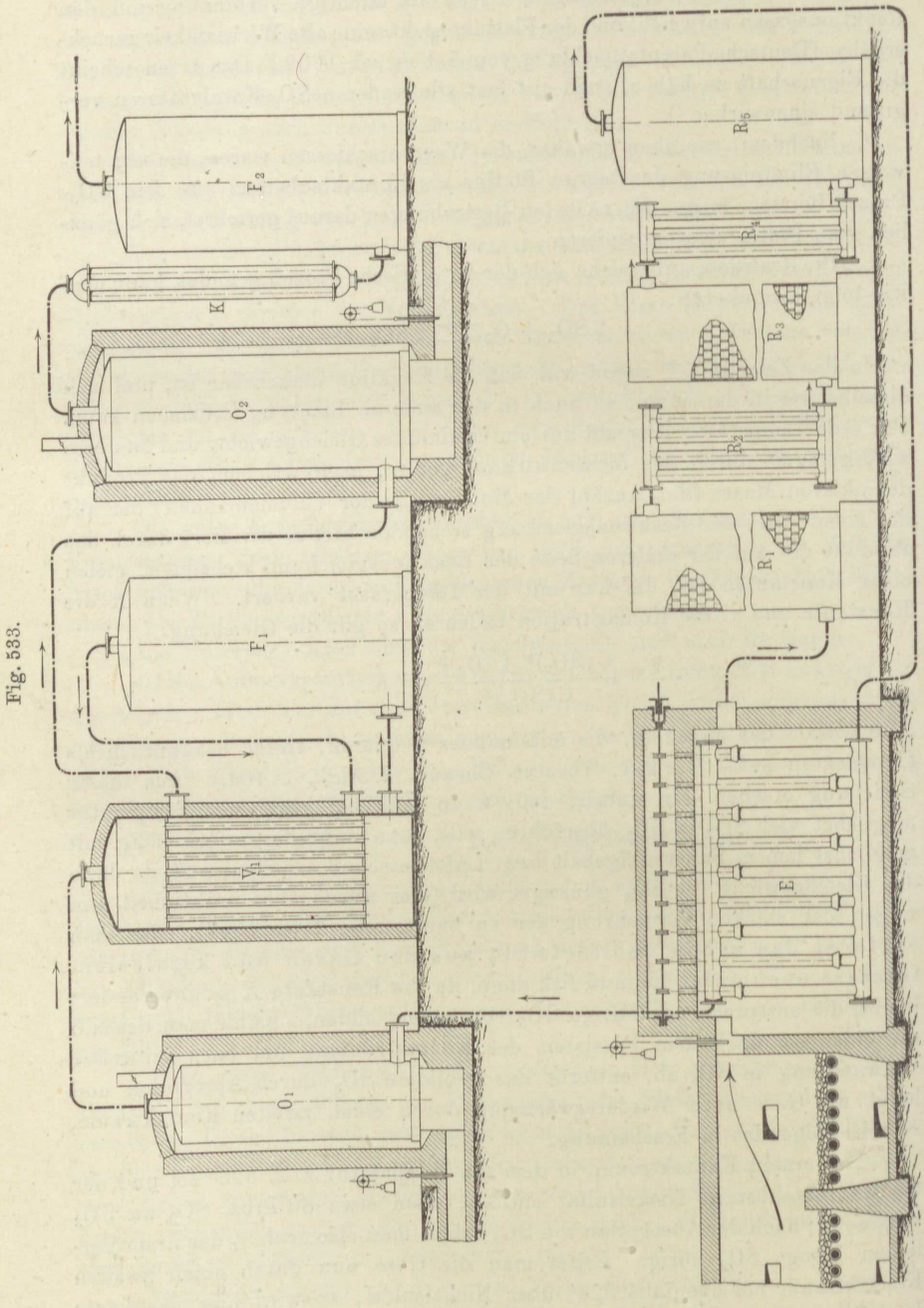


Fig. 533.

umgewandelt worden, statt rund 80 Proz., was die Maximalausbeute darstellt, wenn nur mit einem Kontaktraum von 520° gearbeitet wird.

„Man sieht hieraus weiterhin sofort, daß man bei dieser Arbeit nicht so ängstlich darauf bedacht sein wird, in dem zweiten Kontaktraum die Temperatur so niedrig zu halten, daß die für die SO_3-Bildung günstigen Gleichgewichtsverhältnisse vorhanden sind, sondern man wird lieber hierauf verzichten und lieber die nach unseren Versuchen bei erhöhter Temperatur außerordentlich stark gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit vorziehen.

„Diese Untersuchungen und Beobachtungen wurden mit Erfolg auf die Praxis übertragen und sind niedergelegt in der deutschen Patentanmeldung vom 20. Januar 1901. (Engl. Pat. 2368 vom 4. Februar 1901.) Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen (Fig. 533):

„Die aus der Staubkammer austretenden SO_2- und O_2-haltigen warmen und unreinen Kiesofengase werden in R_1, R_2, R_3 usw. einem Kühl- und Reinigungsprozeß unterworfen, hierauf durch einen in die Staubkammer oder sonst in den Kiesofen zweckmäßig eingebauten Röhrenapparat E hindurchgeleitet, wo sie durch die abströmenden heißen Röstgase erhitzt werden. Diesem Apparat gibt man zweckmäßig die Form der bekannten Economiser und versieht ihn mit Vorrichtungen zum Abstreichen des sich eventuell ansetzenden Flugstaubes. Die Maschinerie der Schaber setzt man am besten in einen geschlossenen Kasten, oder aber man dichtet sie mit Schalenverschlüssen, Stopfbüchsen usw. gegen die aus der Staubkammer herausdrängenden SO_2-Gase ab. Das Herausdrängen der Kiesofengase aus der Staubkammer kann man auch verhindern, indem man die Gase vor ihrem Eintritt in dieselbe etwas drosselt und dadurch einen ganz geringen Unterdruck in derselben herbeiführt.

„Die am besten auf über 500° in E erhitzten gereinigten Gase läßt man hierauf in den Kontaktraum O_1 eintreten. Unter Umständen empfiehlt es sich jedoch, vor demselben sie noch eine kleine Hilfsheizung passieren zu lassen zur Temperaturregulierung bei etwaigen Betriebsstörungen, z. B. wenn der Kiesofen zu kalt geht.

„Nach dem Austritt aus dem Oxydierer O_1, wo der größte Teil des SO_2 in SO_3 umgewandelt wurde, leitet man die Gase in einen Gegenstromapparat V_1; hier werden sie abgekühlt durch Abgabe der in ihnen aufgespeicherten Wärme an die entgegenströmenden Gase. Die gekühlten Gase leitet man durch ein geeignetes Gefäß F_1 hindurch, wo das SO_3 herausgenommen wird, führt sie dann von hier in den Gegenstromapparat V_1 zurück, wo sie von neuem erhitzt werden und leitet sie hierauf durch den Katalysatorraum O_2, vor dessen Eingang ebenfalls eine Vorkehrung zur Temperaturregulierung angebracht ist. In O_2 wird nun wieder der größte Teil des noch vorhandenen SO_2 zu SO_3 katalysiert. Man kühlt hierauf die aus dem Oxydierer O_2 heraustretenden SO_2-Gase in der Kühlung K herab und gewinnt das in ihnen enthaltene SO_3 in bekannter Weise in dem Gefäß F_2, indem man das SO_3 entweder in starker H_2SO_4 absorbiert oder durch Wasser oder Dampf als verdünnte H_2SO_4 herausnimmt.

Es ist ohne weiteres klar, daß man den eben geschilderten Vorgang, wie er sich vom Ausgange der Gase aus O_1 bis zum Ausgang aus O_2 abspielt, beliebig oft wiederholen kann. Der technische Erfolg würde aber im Verhältnis zur aufgewandten Arbeit und der Kostbarkeit der Apparate in gar keinem Verhältnis stehen. Außerdem kann man ja die prozentuale Aus-

nutzung des SO_2 zu SO_3, wie die oben angestellten theoretischen Betrachtungen lehren und wie es die Erfahrung bestätigt hat, durch ein nochmaliges Passierenlassen des Gases durch den Katalysator nach vorheriger Entfernung des SO_3 über 95 Proz. des ursprünglich vorhandenen SO_2 treiben, so daß man sie in technischem Sinne als quantitativ bezeichnen kann.

Weitere Ausführungen sind folgende:

„Die aus der Staubkammer austretenden SO_2- und O_2-haltigen warmen und unreinen Kiesgase werden in R_1, R_2, R_3 usw. einem Kühl- und Reinigungsprozeß unterworfen, hierauf in einem Gegenstromapparat V_1 erhitzt und treten dann in den mit Temperaturregulierungsvorrichtungen versehenen Katalysatorraum O_2; von da werden sie in den Gegenstromapparat V_1 zurückgeleitet, wo sie unter Abkühlung ihre Wärme an die zuströmenden Gase abgeben, nach Herausnahme des SO_3 im Gefäße F_2 werden die Gase im Apparat E erhitzt und dann durch den Oxydierer O_1 hindurchgeleitet, gekühlt und in F_1 zur Absorption gebracht.

„Die gereinigten SO_2- und O_2-haltigen Gase werden durch den Gegenstromapparat V erhitzt, durch den Kontakt O_2 geleitet, in K gekühlt, in F_2 vom SO_3 befreit, in E aufs neue erhitzt, in O_1 katalysiert, wiederum durch den Vorwärmer V zurückgeleitet und endlich in F_1 vom neugebildeten SO_3 befreit.

„Die in R_1 gereinigten Kiesofengase werden in E erhitzt, in O_1 katalysiert, in E gekühlt, in F_1 vom SO_3 befreit, in V erhitzt, in O_2 katalysiert, nach V zurückgeleitet und in F_2 nochmals vom SO_3 befreit.

„Selbstverständlich gilt das in bezug auf die Apparate usw. unter 1., außerdem erwähnte auch für die Gasführung 2., 3. und 4. Auch kann es zweckmäßig sein, auf die Temperatur innerhalb der heißen Kontakträume entweder durch Außen- oder Innenregulierung (D. R.-P.-Anm. F, Nr. 11466; D. R.-P. Nr. 113932) Einfluß auszuüben.

„Der technische Effekt dieses neuen SO_3-Verfahrens besteht im wesentlichen darin, daß man ohne wie bisher ängstlich auf die Temperatur innerhalb des Kontaktraumes achten zu müssen, eine erheblich erhöhte Ausbeute an SO_3 in bezug auf SO_2 erzielt bei ganz bedeutend verminderter Katalysatormenge. Außerdem ist es aus der beigefügten Zeichnung ohne weiteres klar, daß man die Apparate für Kühlung und Reinigung der Kiesofengase ganz bedeutend kleiner gegenüber den älteren Verfahren machen kann, da ja schon vorher der größte Teil der Wärme aus den Gasen entfernt wird.

Der Patentanspruch lautet:

1. Verfahren zur Darstellung von SO_3 aus SO_2- und O_2-haltigen Gasen mittels des sogenannten Kontaktprozesses, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verarbeitung des gereinigten Gasgemisches zwei oder mehrere Kontakträume hintereinander angeordnet werden, wobei das Gasgemisch, bevor es in den folgenden Kontaktraum eintritt, abgekühlt, von dem gebildeten SO_3 befreit und dann von neuem erhitzt wird.

2. Ausführung des zu 1. geschützten Verfahrens mittels einer solchen Anordnung der Kontakte und der Führung der zu verarbeitenden Gase, daß die Gase zuerst entweder mittels der heißen Kiesofengase oder mittels der Gase, welche einem der Kontakträume entströmen, unter Benutzung der üblichen Apparate erhitzt werden, dann in den einen Kontaktraum einströmen und hierauf nach Austritt und Abkühlung, sowie nach Entfernung des gebildeten SO_3 nunmehr vor Eintritt in den anderen Kontaktraum durch die

diesem entströmenden Gase, falls die Erwärmung zuerst durch die Kiesofengase erfolgt war, anderenfalls durch die Kiesofengase erhitzt werden.

Eine Abänderung des obigen Verfahrens (D. R.-P. Nr. 139554 der Farbwerke Höchst, Amer. Pat. 700512 von Krauss und v. Berneck usw.) bestand darin, daß man Kiesofengase über mit Eisenvitriol imprägnierte Kiesabbrände bei einer Temperatur von etwa 350° leitete, wobei die Abbrände fortwährend vorwärts bewegt werden und an einem Ende des Rohres herausfallen, während an dem anderen Ende die mit H_2SO_4 und SO_3 beladenen Gase austreten. Dieses (in der letzten Auflage dieses Werkes Bd. I, S. 960 bis 964 beschriebene und illustrierte) Verfahren ist von den Farbwerken eingestellt worden, weshalb seine Beschreibung hier unterbleibt.

Nach dem D. R.-P. Nr. 135887 (7. Februar 1902) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning kann die durch Arsen vergiftete Platinkontaktmasse wieder aktiviert werden, ohne daß man sie aus dem Apparate hinausnimmt. Mischt man den in den heißen Kontakt eintretenden gereinigten Röstgasen Wasserdampf bei, so verliert der Kontakt zunächst in seiner Wirksamkeit noch mehr [durch die ebenfalls vergiftende Wirkung des Wassers, vgl. S. 1351]; aber mit dem aus dem Kontakt austretenden Gasgemisch von SO_2, O_2, SO_3 und H_2SO_4 entweicht allmählich alles Arsen. Man setzt die Zumischung von Wasserdampf zu den Röstgasen so lange fort, bis alle nicht flüchtigen Arsenverbindungen zerstört sind und im Kondensat kein Arsen mehr nachgewiesen ist. Läßt man dann wieder trockene Gase eintreten, so erholt sich der Kontakt wieder und erreicht in kurzer Zeit wieder seine volle Wirksamkeit.

Ein anderes Patent derselben Firma (D. R.-P. Nr. 169728) bringt folgendes. Um weniger Platin anwenden zu müssen und doch hohes Ausbringen zu erzielen, wird der katalytische Prozeß zuerst bei höheren, dann bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. In der ersten Reaktionszone wird die Temperatur auf 450 bis 550° gehalten, und hier wird infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit ein großer Teil, etwa 75 Proz., des SO_2 zu SO_3 mit größerer Schnelligkeit oxydiert, als man mit derselben Menge von Platin bei 400° erreichen könnte, was an und für sich ein höheres Ausbringen bewirkt. Die Gase werden nun auf 400° abgekühlt und in die zweite Reaktionszone eingeführt, wo das noch übrige Schwefeldioxyd oxydiert wird. Wenn z. B. die zweite, weniger heiße Zone die Hälfte der Menge von Platin enthält, die man bisher in den Fällen anwendete, wo nur eine Reaktionszone vorhanden ist, so erhält man dieselbe Gesamtausbeute dadurch, daß man in der ersten, heißeren Zone höchstens zwei Drittel des in der zweiten Zone enthaltenen Platins verwendet, wodurch man 40 Proz. an Platin erspart.

Über die Absorption des Anhydrids in jener Fabrik empfing ich noch folgende Mitteilungen. Man verwendet gußeiserne Gefäße mit Außenkühlung zur Ableitung der Reaktionswärme. Die SO_3-haltigen Gase werden in feinster Verteilung durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchgedrückt oder gesaugt. Will man nur Schwefelsäurehydrat machen, so genügt im allgemeinen ein derartiges Absorptionsgefäß; für rauchende Säure schaltet man zwei oder besser drei Gefäße etagenweise hintereinander. Als Zulaufflüssigkeit nimmt man am besten bei Gewinnung von Oleum eine Schwefelsäure von über 93 Proz. H_2SO_4; für Schwefelsäurehydrat nimmt man ganz verdünnte Schwefelsäure oder direkt Wasser, das man durch ein Bleirohr regelmäßig einlaufen läßt. Die

gewonnene Schwefelsäure, wenn nicht über 95 Proz. H_2SO_4, ist kristallklar; bei höherer Konzentration wird sie trübe. Der Grund hiervon ist, daß in der Säure bis 95 Proz. die geringen Mengen von Eisensalz, die aus den Apparaten herstammen, löslich sind, während die höher konzentrierten Säuren das Eisensulfat nicht in Lösung zu halten vermögen. Einzelne Fabriken legen daher den Lieferscheinen für höherprozentige Säuren einen Zettel etwa folgenden Inhalts bei: „Für wasserhelle Säure wird keine Garantie geleistet. Etwa vorhandene Trübungen werden beseitigt, wenn man die Säure mit etwas Wasser verdünnt."

[Ein Filter, wodurch man diese äußerst feinen Trübungen aus konzentrierter Schwefelsäure entfernen könnte, scheint nicht bekannt zu sein, und auch längeres Sedimentieren führt nicht zum Ziele.]

Auf eine von mir in der Mitte des Jahres 1911 gestellte Anfrage antworteten die Farbwerke Höchst, daß sie in der Zwischenzeit die obigen beschriebenen Verfahren in verschiedenen Einzelheiten verbessert haben, daß aber keine prinzipielle Änderung stattgefunden hat. Früher betrieben sie ihr Kontaktverfahren mit Stückkiesöfen gewöhnlicher Art, sind aber später zu mechanischen Kiesbrennern übergegangen. Dies erschwerte naturgemäß die Reinigung der Röstgase von Flugstaub, Arsen usw. Durch die Einführung von passenden Ofenkonstruktionen, von Staubkammern moderner Art und Gasfiltern sind diese Schwierigkeiten überwunden worden, und man erhält nun außerordentlich reine Röstgase, was die Dauerhaftigkeit der Kontaktmasse bedeutend erhöht und ihre Wiederbelebung erspart. Die Katalyse der Röstgase ist beinahe quantitativ, ebenso auch die Absorption der SO_3-Gase, so daß man den Säuregehalt der aus den Fabrikräumen entweichenden Gase mit Leichtigkeit innerhalb der von den Behörden vorgeschriebenen Grenzen halten kann. Der Apparat zur Absorption des SO_3 gestattet es, direkt arsenfreie Schwefelsäure und rauchendes Oleum von jeder Konzentration herzustellen. Der eigentliche Kontaktapparat weicht sehr wenig von der in dem Hauptpatent beschriebenen, oben wiedergegebenen Form ab.

Herr Dr. E. W. Kauffmann (Bad Kreuznach) ersucht mich anzuführen, daß er an der Entwickelung des im obigen beschriebenen Verfahrens in seiner damaligen Stellung in Höchst wesentlichen Anteil gehabt habe.

IV. Das Schroeder-Grillo-Verfahren.

Dieses Verfahren wurde erfunden von Dr. M. Schroeder und patentiert von ihm gemeinschaftlich mit der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo.

Hierüber habe ich von Herrn Dr. M. Schroeder folgende, im Wortlaut wiedergegebene Mitteilungen empfangen.

„Die Schwierigkeit des Absatzes der flüssigen schwefligen Säure (vgl. oben S. 583) war auch die Ursache, daß die Firma Grillo schon vor Eröffnung der SO_2-Anlage die Überführung eines Teiles der hergestellten reinen SO_2 in Schwefelsäure ins Auge fassen mußte. Die Anwendung des Bleikammerprozesses schien für diesen Zweck nicht angebracht zu sein, weil die in den Bleikammern zu erzielende dünne Schwefelsäure einen zu niedrigen Marktwert hatte.

„Dagegen stand damals die nach dem Kontaktprozeß zu gewinnende rauchende Schwefelsäure noch hoch im Preise, weil die Herstellung SO_2-reicher

Kontaktgase nach Winklers Verfahren der Zersetzung von Schwefelsäure technische Schwierigkeiten bot und weil die mit direkter Verwendung von Röstgasen arbeitenden Anlagen, soweit bekannt wurde, unbefriedigende Resultate lieferten.

„Bei dieser Sachlage schien die in Hamborn aus Röstgasen hergestellte reine schweflige Säure ein vorteilhaftes Ausgangsmaterial für die Herstellung reicher und reiner Gasgemische für den Kontaktprozeß zu sein. Auf Veranlassung der Firma Grillo stellte daraufhin die Badische Anilin- und Sodafabrik in ihrer Kontaktanlage zu Ludwigshafen mit Gasgemischen, die aus Hamborner flüssiger schwefliger Säure unter Beifügung von Luft gewonnen wurden, Versuche an, welche jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis führten.

„Da indessen Laboratoriumsversuche, welche inzwischen auf der Zinkhütte zu Hamborn von Haenisch und Schroeder ausgeführt worden waren, sehr gute Umsetzungsresultate bei verhältnismäßig hoher Leistungsfähigkeit des Platins ergeben hatten, so entschloß sich die Firma Grillo, selbst eine fabrikmäßige Versuchsanlage für die weitere Entwickelung des Kontaktverfahrens zu errichten. Man ging dabei von der Annahme aus, daß die früheren wenig befriedigenden Ergebnisse des Kontaktprozesses vornehmlich dadurch herbeigeführt worden seien, daß die Berührung zwischen den Gasen und dem festen Reaktionsmedium nicht innig genug war, um annähernd sämtliche SO_2-Moleküle in SO_3 überzuführen. Es sollte daher bei der Versuchsanlage unter allen Umständen ein Vorbeigleiten der Gasmoleküle an der wirksamen Platinsubstanz durch möglichst vollkommene und gleichmäßige Ausfüllung des Reaktionsraumes verhindert werden, und da der ideale Zustand, die Platinmoleküle für sich im Reaktionsraume in gleichen Abständen schwebend anzuordnen, naturgemäß ausgeschlossen war, so blieb für die Verteilung des Platins im Prinzip kein anderes Mittel übrig als das schon längst angewandte, das Platin auf poröse, an sich ziemlich unwirksame Körper zu verteilen und diese zur Füllung der Reaktionsrohre zu benutzen. Aber in der Ausführung wurde insofern abgewichen, als im Gegensatz zu der früheren verhältnismäßig losen Aufhäufung der platinierten Substanz, speziell des platinierten Asbests, diesmal eine vollständig feste Packung angewandt wurde.

„Die Füllung der schmiedeeisernen [1]) Kontaktrohre von 150 mm Durchmesser und 4 m Länge geschah in der Weise, daß auf eine Unterlage von feinem Steinmaterial ein dichter Pfropfen Platinasbest (mit 3 bis 10 Proz. Platingehalt) eingefüllt und letzterer mehrmals durch eine runde, an einer Stange befestigte Scheibe fest zusammengedrückt wurde. Um die Bildung sich fortpflanzender Kanäle auszuschließen, wurde abermals eine Steinschicht eingefüllt und hierauf wieder ein fester Asbestpfropfen von etwa 8 cm Höhe. Derartige festgepackte Doppelschichten wurden etwa 15 in jedes Kontaktrohr eingesetzt. Von diesen Rohren, deren vorderer Teil für die Vorwärmung der Gase freiblieb, wurden je fünf zu einer Gruppe vereinigt in ein Ofengewölbe gelegt, und zwar so, daß der vordere für die Gasvorwärmung dienende leere

[1]) Nach Auskunft, die ich von in dieser Sache praktisch tätiger Seite empfangen habe, werden die schmiedeeisernen Gefäße trotz eines Schutzüberzuges stark angegriffen. Gußeisen wird zwar so gut wie gar nicht von den Gasen angegriffen, aber die daraus hergestellten Apparate sind plötzlichen, fast explosionsartigen Sprüngen ausgesetzt. G. L.

Raum über der Feuerung zu liegen kam, während der gefüllte Teil von den Abgasen umspült wurde. Die Temperatur des Ofens nahm von vorn nach hinten ab und wurde nach Maßgabe eines Pyrometers so reguliert, daß in der Mitte eine Temperatur von 400 bis 420° C, welche sich als günstigste für die Umsetzung ergeben hatte, vorhanden war [1]). Da ein großer Widerstand der Kontaktmasse vorauszusehen war, so wurde an Stelle der bisher üblichen Ventilatoren ein Zylinderkompressor vorgesehen, welcher so eingerichtet war, daß er zugleich die Mischung des SO_2-Gases mit atmosphärischer Luft in dem zweckmäßigen Verhältnis von 25 Vol. SO_2 auf 75 Vol. Luft selbsttätig bewirkte (D. R.-P. Nr. 42215).

„Der Betrieb der Anlage ergab, daß der Widerstand der Kontaktmasse bei normalem Gasstrom etwa 0,8 bis 1,0 Atm. betrug, also ziemlich beträchtlich war, daß aber auch andererseits infolge der innigen Berührung der Gase mit der Platinsubstanz eine Umsetzung erzielt wurde, die alle früheren Resultate bedeutend übertraf. Die Leistungsfähigkeit eines jeden Kontaktrohres betrug etwa 300 bis 400 kg SO_3 pro Tag bei einer Ausbeute von 95 Proz. der Theorie.

„Die in dem genannten D. R.-P. Nr. 42215 vorgesehene Anwendung von größerem Überdruck als zur Überwindung des Widerstandes der Kontaktsubstanz erforderlich, welcher den Aufenthalt der Gase im Reaktionsraume verlängern und die Zusammenlegung der aktiven Gasmoleküle begünstigen sollte, erwies sich schon in der Versuchsanlage als überflüssig und kam in den späteren Fabrikbetrieben nirgends mehr zur Anwendung.

„Auf Grund der in der Versuchsanlage zu Hamborn erhaltenen günstigen Resultate entschloß sich die Badische Anilin- und Sodafabrik im Jahre 1887 zur fabrikmäßigen Ausführung des Verfahrens, und zwar unter gleichzeitigem Verzicht der Firma Grillo auf die eigene Fabrikation von SO_3 während eines zehnjährigen Zeitraumes. Außer der im Jahre 1887 in Ludwigshafen a. Rhein erbauten und längere Zeit betriebenen SO_3-Anlage sind später noch einige kleinere Anlagen von anderen Firmen nach demselben System errichtet worden, von denen noch heute einige mit gleichgebliebener Kontaktwirkung im Betriebe sind [2]).

„Als im Jahre 1897 die Karenzzeit für die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Wilhelm Grillo abgelaufen war, traf sie von neuem Maßnahmen, die SO_3-Fabrikation nach dem Kontaktverfahren auf ihrer Zinkhütte zu Hamborn aufzunehmen. Nachdem bei dem Betriebe des wieder aufgestellten alten Versuchsofens festgestellt war, daß die prozentuale Umsetzung bei Verwendung von 6 bis 7 Vol. SO_2-haltigen Röstgasen unter den gleichen Verhältnissen mindestens ebenso günstig ist als bei den früher verwendeten reichen SO_2-Gasen, ging die Aktiengesellschaft für Zink-

[1]) Bei der Ausführung der Anlage in Ludwigshafen durch Herrn Dr. Schroeder wurde die Temperatur des äußeren Kontaktraumes in allen Punkten gleichmäßig gehalten. G. L. — [2]) Nach mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik direkt gemachten Mitteilungen hat diese Firma schon 1881 Versuche mit Röstgasen angestellt, also lange ehe sie das Verfahren von Grillo-Schroeder übernahm. Die Versuche mit dem letzteren in Ludwigshafen konnten wegen der ungenügenden Einrichtungen nicht ausschlaggebend sein. Der Vertrag mit Grillo hinderte übrigens diese Firma nicht an der Fortbetreibung ihrer Versuchsanlage mit flüssigem SO_2 und überhaupt gar nicht an der Verfolgung von Verfahren von SO_3 aus Röstgasen. G. L.

industrie in Verbindung mit Dr. M. Schroeder dazu über, das bisherige Verfahren auf die direkte Verarbeitung von Blenderöstgasen einzurichten. Da das Verfahren bei Verwendung der dünnen Röstgase nur rentabel sein konnte, wenn es gelang, den Arbeitswiderstand der bisherigen Kontaktmasse erheblich herabzusetzen, ohne dabei an Ausbeute einzubüßen, so mußten die Bestrebungen zunächst auf die Auffindung einer möglichst porösen und widerstandsfähigen Kontaktmasse gerichtet werden. Es war außerdem der Umstand in Erwägung zu ziehen, daß die Gefahr des Nachlassens der Kontaktwirkung bei Verwendung selbst gut gereinigter Röstgase eine erheblich größere ist als bei den absolut reinen Gasgemischen aus gereinigter schwefliger Säure und filtrierter Luft. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen war bekannt, daß der Platinasbest bei Anwendung vollständig reiner Gase eine unbegrenzte Wirksamkeit besitzt, daß aber seine katalytische Leistungsfähigkeit bei Verarbeitung nicht völlig reiner Gase allmählich zurückgeht und daß dann eine Wiederbelebung, anders als durch das umständliche Verfahren der Übertragung des Platins auf neues Asbest, so gut wie ausgeschlossen ist.

„Diese Schwierigkeit der Regeneration führte dazu, daß man die bisherigen in gegebener Form vorliegenden Unterlagen für das Platin durch lösliche Salze zu ersetzen suchte, bei welchen die Wiederbelebung infolge der leichten Erneuerung der Oberfläche und der Porosität dieser Körper sich weit einfacher gestalten mußte als bei platiniertem Asbest, Bimsstein usw. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben bald, daß man auf sehr einfachem Wege nicht nur Kontaktkörper von leichter Regenerierbarkeit und sehr großer Porösität erhalten kann, sondern auch, daß eine Anzahl dieser Salze, z. B. die schwefelsaure Magnesia, auch wegen der besseren katalytischen Wirkung der daraus hergestellten Kontaktkörper den bisherigen Trägern, wie Asbest, Bimsstein, Ton usw., entschieden vorzuziehen seien. Diese in allen Kulturstaaten durch Patent geschützten Kontaktkörper (D. R.-P. Nr. 102244) können in einfachster Weise durch Mischung oder Tränkung der betreffenden Salze mit dünner Platinsalzlösung hergestellt werden. Da die Reduktion des Platins ohne Beihilfe anderer Substanzen beim Überleiten der heißen SO_2-haltigen Kontaktgase von selbst vor sich geht, so sind keine besonderen Reduktionsmittel erforderlich; doch kann selbstredend die Reduktion durch Beimischen organischer Körper, welche später verbrennen, wie Zucker, Öl, Leim usw., beschleunigt werden. Auch die Porosität der Körper kann durch Beimischen derartiger gasbildender Stoffe noch erhöht werden.

„Zur Verminderung des Widerstandes der Kontaktmasse gegen das Passieren der Gase wurden anstatt der früheren engen Rohre solche von erheblich größerem Querschnitt in Benutzung genommen. Da indessen bald erkannt wurde, daß die Reaktionsfähigkeit des bisher gebräuchlichen hohen Platingehaltes durch das übergeleitete Gasquantum nicht voll ausgenutzt wurde, so ging man in Hamborn allmählich zu immer größerer Verdünnung des Platins in den angewandten Magnesiumsulfatkontaktkörpern über. Es zeigte sich, daß man auf ein Hundertstel des früheren Platingehaltes und noch weiter herabgehen konnte, ohne ein nennenswertes Nachlassen der Kontaktleistung herbeizuführen.

„Um auch andererseits durch einfache Vergrößerung des Querschnittes den Widerstand der Masse beliebig herunterdrücken zu können, entschloß man sich in Hamborn, an Stelle der Vielzahl der einzelnen Kontaktrohre einen

einheitlichen Kontaktraum von großem Querschnitt, ähnlich wie bereits von Deacon (Engl. Pat. 753 und 1682 vom Jahre 1871) beschrieben, anzuwenden. Dieser Apparat wurde in der von Lunge beschriebenen Weise (Sodaindustrie, 2. Aufl., **1**, 790) derartig betrieben, daß man die SO_2-Gase zunächst in einem Röhrensystem auf Reaktionstemperatur vorheizt und alsdann in den eigentlichen Kontaktraum überführt. Da die Reaktion unter Entwickelung der frei werdenden Reaktionswärme einen lebhaften Fortgang nimmt, so brauchen diese Apparate nicht weiter erhitzt, sondern nur durch gute Isolierung gegen Wärmeverlust geschützt zu werden. Der Betrieb dieser Apparate ergab jedoch, daß die Ausbeute in denselben keine vollkommene war, sondern nur 85 bis 90 Proz. der theoretischen betrug. Wenn auch im Prinzip die Reaktion schon mit Gasen von etwa 250° C Vorwärmung eingeleitet werden kann, da die erste SO_3-Bildung bereits dicht über 200° C beginnt und eine günstige Reaktionstemperatur fortschreitend durch die eigene Wärmebildung erreicht werden muß, so konnte doch durch Gasanalysen und Temperaturmessungen festgestellt werden, daß dieser Fortschritt der Reaktion nur im Inneren der Kessel stattfindet, während die an den Wänden emporsteigenden Gaspartien trotz besten Wärmeschutzes mehr Wärme verloren, als für den Fortgang der Reaktion entbehrlich war [1]).

„Diesem Übelstand einer ungleichen und teilweise unzureichenden Reaktionstemperatur konnte jedoch durch zwangsweise Mischung der Gase im Inneren der einfachen oder zusammengesetzten Kesselapparate abgeholfen werden. Derartige Kessel- oder Kammerapparate (Engl. Pat. 17034, 1900) haben sich im Betriebe gut bewährt und stehen in den Umsetzungsergebnissen den zusammengesetzten Röhrenapparaten in keiner Weise nach. Der Widerstand der Kontaktmasse kann bei diesen Apparaten durch einfache Vergrößerung des Querschnittes in beliebiger Weise heruntergedrückt werden, so daß die Leistungsfähigkeit von rotierenden Gebläsen für die Gasbeförderung vollständig ausreicht.

„Eine Verbesserung in der Anordnung der Kontaktmasse wurde später noch dadurch getroffen, daß die Masse in geschmolzenem Zustande mit Hilfe eines heißen Luft- oder Gasstromes in den Kontaktapparaten selbst in zusammenhängender schwammartiger Form aufgebaut wurde (D. R.-P. Nr. 128554). Es wird hierdurch nicht nur eine große Porosität erzielt, sondern durch das Zusammenbacken der ganzen Masse wird auch verhindert, daß einzelne Teile in dem starken Gasstrom mit fortgerissen werden können.

„Die Absorption der gebildeten SO_3-Gase geschieht, nachdem dieselben gekühlt sind, in eisernen Apparaten mittels Schwefelsäure. Hierbei kann entweder Oberflächenabsorption, Tauchung, Berieselung oder Zerstäubung der Absorptionssäure im SO_3-Gasstrom angewandt werden. Falls keine dünne Schwefelsäure aus anderen Betrieben vorhanden ist, wird die erforderliche Absorptionssäure regelmäßig durch Verdünnung der im Betriebe gewonnenen starken Säure mit Wasser unter gleichzeitiger Kühlung hergestellt.

„Für die Kühlung, Reinigung und Trocknung der Röstgase behufs Verwendung derselben für den Kontaktprozeß haben sich in vielen Fällen die

[1]) Der in Ludwigshafen für das Schroeder-Grillo-Verfahren von Dr. Schroeder selbst aufgestellte Apparat arbeitete nicht in der im Text beschriebenen Weise, sondern war so eingerichtet, daß die Temperatur des äußeren Kontaktofens an allen Stellen konstant blieb. G. L.

von Rath angegebenen Hilfsmittel (Patentschrift Nr. 22118), deren Wirkung im wesentlichen auf der langsamen Filtration der Gase durch mit Schwefelsäure berieselten Koks beruht, als ausreichend erwiesen. Die vorgeschriebene geringe Geschwindigkeit der Gase von höchstens 6 cm pro Sekunde erfordert einen sehr weiten Querschnitt der niedrigen Türme und gestattet andererseits die Anwendung von sehr feinem Koksmaterial, ohne daß sich ein nennenswerter Widerstand gegen das Passieren der Gase bemerkbar macht. Zur Verstärkung der Filtrationswirkung können auch Apparate mit feinfaserigem Material, wie Asbestwatte, angewandt werden, die bereits in den älteren Kontaktanlagen für die Reinigung der Gase Verwendung fanden. Diese Reinigung der Gase in Verbindung mit der Trocknung durch Schwefelsäure ist zur Entfernung von Flugstaub, Nebeln, Sublimaten und Feuchtigkeit aus den Gasen vollständig ausreichend; sie genügt jedoch nicht zur Reinigung der Gase von schädlichen gasförmigen Bestandteilen, die sich aus manchen Erzen beim Rösten entwickeln können.

„Von diesen für den Kontaktprozeß nachteiligen Gasen hat sich in Hamborn des Fluorsiliciumgas besonders schädlich erwiesen, welches sich bei Röstung fluorhaltiger Erze in den Öfen und Kanälen entwickelt und, wenn es nicht durch Zersetzung beseitigt worden ist, nachher unter dem Einfluß der Kontaktmasse in der Weise zerlegt wird, daß dichte Schichten Kieselsäure auf den Kontaktkörpern abgelagert werden, welche diese einhüllen und vollständig unwirksam machen.

„Außer dem Fluorsilicium kann als schädliches Gas für die Kontaktkörper vornehmlich noch Arsenwasserstoff in Betracht kommen, dessen nachteilige Wirkung auf die katalytische Eigenschaft des Platins schon früher bekannt war (Graham-Otto, 5. Aufl., 1. Abteil., S. 144 bis 145). In Hamborn und in einer ganzen Reihe anderer SO_3-Anlagen konnte jedoch das Auftreten dieses Gases nicht nachgewiesen werden, wahrscheinlich, weil die eventuellen Bedingungen seiner Bildung — die Anwendung leicht zersetzbarer eiserner Gasleitungsrohre usw. — nicht vorlagen. Die in den Gasen enthaltene sublimierte arsenige Säure läßt sich dagegen ebenso wie der übrige Flugstaub durch Filtration der Gase vollständig beseitigen.

„Sollte bei ungenügender Reinigung der Gase die Kontaktwirkung allmählich zurückgehen, so ist hin und wieder eine Auffrischung der Kontaktkörper erforderlich, besonders um die nachteilige Wirkung der Kieselsäureeinhüllung aufzuheben. Dies geschieht am einfachsten durch Besprengung der Kontaktkörper mit dünner Königswasserlösung, wodurch das Platin aus der Kieselsäureumklammerung befreit und gleichzeitig die Bildung einer neuen porösen Oberfläche der Körper herbeigeführt wird.

„Geringe Spuren von Arsen, welche etwa von der Kontaktmasse aufgenommen wurden, werden durch obige Regeneration gleichfalls entfernt, da sie durch das Königswasser in Arsenchlorür übergeführt werden, das sich beim Anheizen der Kontaktkörper im heißen Luftstrom verflüchtigt.

„Wenn schließlich der Gehalt der Kontaktkörper an Kieselsäure, Eisen usw. so groß wird, daß die obige Regeneration keinen ausreichenden Erfolg mehr gibt, so muß das Platin und das Trägersalz auf nassem Wege von den Verunreinigungen getrennt werden.

„Nach dem Grillo-Schroederschen Verfahren sind bereits zehn Anlagen im Betriebe, davon vier in Deutschland, während zwölf weitere Anlagen, davon wieder vier in Deutschland, im Bau begriffen sind."

Zu diesen Mitteilungen des Herrn Dr. Schroeder mögen noch Auszüge der von ihm mit der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo genommenen Patente nachgetragen werden. Nach D. R.-P. Nr. 102244 benutzt man statt der bisherigen festen Unterlagen für Kontaktkörper (Asbest u. dgl.) lösliche Salze der Alkalien oder anderer Basen [1]), deren Lösung mit der Lösung des Platinsalzes gemischt wird. Man dampft ein, trocknet die entstehenden Salzkrusten und zerkleinert sie annähernd gleichem Korn. Das dabei abfallende Pulver wird von neuem in Wasser gelöst und wie vorher behandelt. Dieses Material wird direkt in die Kontaktapparate eingefüllt; die Abscheidung des Platins im fein verteilten metallischen Zustande erfolgt von selbst bei der Erhitzung bzw. bei Einleitung des Prozesses. Die hier zu verwendenden Salze müssen entweder feuerbeständige Sulfate oder Salze einer in der Hitze stärkeren Säure, z. B. der Phosphorsäure sein. Das Platin scheint auch im Inneren dieser Massen zur Wirkung zu kommen, infolge der durch das Entweichen des Kristallwassers hervorgerufenen großen Porosität. Sie sind ferner sehr leicht regenerierbar, wenn sie durch Flugstaub u. dgl. mit einer schwer durchdringbaren Schicht überzogen worden sind. Man braucht dann nur die Kontaktkörper mit Wasser anzurühren und wieder einzudampfen, wobei sich der Flugstaub in der ganzen Masse bis zur Unschädlichkeit verteilt; schließlich kann man auch das Platin wieder isolieren, indem man den von der Salzlösung getrennten Schlamm mit konzentrierter Salzsäure kocht, wobei das Platinschwarz zurückbleibt.

Nach dem D. R.-P. Nr. 115333 soll man die in der Kontaktmasse abgeschiedenen Sublimate und flüchtigen Metalle, wie Arsen, Antimon, Quecksilber usw. ohne Entfernung der Masse aus dem Apparate durch Behandlung mit einem Chlorstrome entfernen. Zuerst wird der SO_2-Strom abgestellt, dann das SO_2 durch einen Luftstrom verdrängt und dann der Luft Chlor aus einer Bombe beigemengt, bis die Untersuchung der Gase zeigt, daß sie keine der obigen Körper mehr enthalten. Die gewöhnliche Hitze des Kontaktofens, oder auch eine etwas geringere, ist dafür ausreichend. Falls Oxyde obiger Körper vorhanden sind, kann man sie vor Einleiten des Chlors durch Leuchtgas, Kohlenoxyd u. dgl. reduzieren.

Nach dem Engl. Pat. 17034,1900, soll man Röstgase mit einem Gehalt von etwa 6 Proz. SO_2 auf den Boden einer Kammer leiten, wo sie auf 260 bis 280° erhitzt werden, dann durch verschiedene Schichten der auf eisernen Sieben ausgebreiteten Kontaktsubstanz und schließlich in den Absorptionsapparat für SO_3. Die eisernen Siebplatten bringen eine gute Mischung der Gase und gleichförmige Temperatur hervor, die man durch seitlich eingeführte Pyrometer kontrolliert. Während der Reaktion kann die Temperatur auf 500 bis 520° steigen, die der Abzugsgase auf 350 bis 400°. Größere Apparate bestehen aus mehreren, durch Röhren abwechselnd oberhalb und unterhalb der Kontaktmassen verbundenen Apparaten. Die Mischung der von einer Kammer zur nächsten streichenden Gase wird dadurch befördert, daß man sie durch

[1]) Neuerdings scheint für diesen Zweck das Magnesiumsulfat vorzugsweise verwendet zu werden.

einen engen Kanal in eine größere Kammer treten läßt, ehe sie wieder an neue Kontaktmasse kommen. Hierdurch kann man auf eine Umwandlung von 96 bis 98 Proz. kommen, gegenüber nur 85 bis 90 Proz. bei unvollkommener Mischung, weil dann im Inneren eine zu große und in der Nähe der Außenwände eine zu niedrige Temperatur entsteht.

Die Patentansprüche sind folgende: 1. Verwendung für die katalytische Darstellung von SO_3 ohne äußere Temperaturregulierung eines Kontaktapparates mit Scheidewänden, die eine oder mehrere Öffnungen haben, durch die der heiße Gasstrom hindurchstreichen muß, nachdem er durch eine gewisse Menge Kontaktsubstanz gestrichen ist, um auf diesem Wege gründlich gemischt zu werden, ehe sie zu einer neuen Menge Kontaktsubstanz gelangen. 2. Verbindung verschiedener Kontaktgefäße durch Röhren in solcher Art, daß die Gase beim Übergange aus dem einen Gefäß in das andere gründlich gemischt werden.

Eine noch porösere Kontaktmasse als sonst wird nach D. R.-P. Nr. 128554 und dem Engl. Pat. von Grillo und Schroeder Nr. 10412 von 1901, dadurch erzielt, daß man in dem „Träger“ Poren erzeugt, während er noch im Trocknen begriffen und im teigigen Zustande ist, indem man einen Gasstrom von derselben Stärke wie beim normalen Gebrauche der Kontaktmasse hindurchbläst. Passende Substanzen als „Träger“, abgesehen von den in früheren Patenten erwähnten, sind Ton, mit Wasser zu Teig angemachter Gips, und in ihrem eigenen Kristallisationswasser schmelzende Salze. Man kann auch die Darstellung der Wasser im Kontaktofen selbst vornehmen. Im Patente ist diese Operation mit den dazu dienenden Apparaten genauer beschrieben.

[Das D. R.-P. Nr. 127846 von Neuendorf verfährt in ähnlicher Art; man soll zu obigem Zwecke Salze von Ca, Ba, Sr, abgesehen von den Sulfaten, verwenden und mit SO_2, Luft und Wasserdampf oder Schwefelsäuredampf bei hoher Temperatur behandeln.]

Das D. R.-P. Nr. 138696 der Grillo-Schroeder-Gesellschaft beschreibt eine Verbesserung ihres Kontaktapparates, bestehend in der Anbringung von gelochten Scheidewänden in den Räumen zwischen je zwei Schichten der Kontaktmasse, wodurch die Gase während ihres Durchganges durch diese Masse inniger gemischt werden.

Weitere Mitteilungen über das Schroeder-Grillo-Verfahren sind im Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, S. 348 ff. erschienen. Die erste derselben, von Franz Meyer, gibt einen geschichtlichen Überblick über die Entwickelung des Verfahrens, der den oben wiedergegebenen Mitteilungen nichts Wesentliches hinzufügt.

G. C. Stone (a. a. O., S. 350 f.) spricht über die technische Seite des Verfahrens. Er hebt hervor, daß das Arsen für den Prozeß sehr schädlich ist, daneben aber auch das aus fluorhaltiger Blende entstehende Siliciumtetrafluorid (s. oben, S. 1357), das man auf einfachem Wege zu entfernen gelernt hat, dann auch Chlor und Chlorwasserstoff. Bei richtiger Reinigung der Gase behält die Kontaktmasse eine Wirkung von 96 Proz. Umwandlung und darüber oft über ein Jahr hinaus. Behufs ihrer Regenerierung wird sie auf einem zementierten Boden ausgebreitet, mit einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure und etwas Zucker zu einem steifen Brei angemacht, einige Tage sich selbst überlassen, dann bis zur Entfernung des

Wassers und der Säuren erhitzt, abgekühlt und gemahlen. Sie wirkt dann öfter eher noch etwas besser als im frischen Zustande. Arsen (das in der in Hamborn verarbeiteten Blende nicht vorkommt) ruiniert die Kontaktmasse bleibend; die anderen Verunreinigungen haben nur eine temporäre Wirkung, die bei längerer Verwendung von reinen Gasen verschwindet. Seine Amer. Pat. 711187 und 711188 wollen das Arsen durch Abkühlung der Röstgase bis zu dem Punkte entfernen, wo das Arsen sich kondensiert; es wird durch ein Filtriermittel zurückgehalten, das später durch Erhitzen von As_2O_3 befreit wird. Nach Stone waren damals 23 Fabriken nach Schroeders System im Betriebe oder Bau (7 in Deutschland, 2 in Rußland, 1 in Polen, 1 in Italien, 2 in Frankreich, 1 in Chile, 1 in Mexiko, 2 in Südafrika, 6 in den Vereinigten Staaten; seitdem sind verschiedene andere Anlagen, z. B. in der Schweiz, gemacht worden); sie arbeiten mit Blende, Pyriten, Rohschwefel und (eine) mit geringhaltigem Golderz. Die Ausgangsmaterialien sind von sehr ungleichen Graden der Reinheit, was sehr verschiedene Arten der Reinigung der Gase bedingt. Zunächst kommt immer ein Staubfänger irgend welcher Art, dann ein Kühler, in dem die Gase auf gewöhnliche Temperatur heruntergebracht werden, dann Skrubbers und Türme von verschiedener Art, je nach den vorhandenen Verunreinigungen, um die Gase zu waschen und auch zu trocknen; dann folgt der wichtigste Teil, nämlich die Filter, in denen das meiste Arsen, Selen usw. entfernt werden. Von hier werden die Gase abgesaugt und durch die Vorwärmer getrieben, wo sie auf 300 bis 400° kommen und sofort in den Kontaktapparat eintreten, in dem keine besondere Temperaturregulierung stattfindet. Dabei kommen u. a. Gefäße zur Anwendung, die groß genug sind, um 10 t Säure von 66° Bé am Tage zu liefern. Dann werden die Gase auf etwa 50° abgekühlt und treten nun in die Absorptionsapparate, die von außerordentlich verschiedener Form sind, aber bei richtiger Führung sämtlich eine vollkommene Zurückhaltung aller Dämpfe bewirken. Wo nur Säure unter 100 Proz. H_2SO_4 gemacht werden soll, dienen am besten Turmapparate zur Absorption; für rauchende Säure eignen sich horizontale Zylinder, gefolgt von einem Turme. Man kann direkt Oleum mit bis 40 Proz. SO_3 herstellen.

Zur Kontrolle wird jede Stunde das Schwefeldioxyd in den Eintritts- und Austrittsgasen durch die Reichsche Methode bestimmt. Die Reinheit der Gase wird am besten dadurch untersucht, daß man kontinuierlich einen kleinen Strom derselben durch ein mit Watte gefülltes Rohr bläst, welches nach mehreren Wochen keinen Absatz oder Mißfärbung zeigen soll.

Die Umwandlung ist sehr gleichförmig, z. B. in einer Fabrik im Monat Minimum 94,47, Maximum 97,76, Durchschnitt 96,68 Proz.; in einer anderen während 77 Tagen Minimum 91,48, Maximum 97,43, Durchschnitt 95,39 Proz. Dabei ist es gleichgültig, ob man Röstgase von 3 bis 4 Proz., oder solche von 6 bis 7 Proz. SO_2 anwendet. Gesamtausbringen etwa 95,01 Proz. des auf den Schwefel theoretisch berechneten. Die Stillstände aus allen Ursachen überschreiten nicht 20 Stunden im Monat. Die Anlagekosten sind geringer als die eines Kammer- und Konzentrationssystems von gleicher Leistung. Die Gestehungskosten von Säure oberhalb 60° Bé sind geringer als mit Bleikammern; bei 50° und vielleicht bei 60° ist bisher noch kein Vorteil vorhanden. Große Aussicht hat die Kombination mit Kammersystemen, um ohne Konzentrationsapparat gleich starke Säure zu erhalten.

Drittens berichtet C. L. Reese (a. a. O., S. 351 ff.) über experimentelle Untersuchung des Prozesses, ausgeführt im Laboratorium. Seine Versuche sind sehr interessant, teilweise aber so auffallend denen anderer Forscher widersprechend, daß weitere Forschungen in dieser Richtung angezeigt scheinen. Dies gilt in erster Linie von dem Einflusse der Verunreinigungen auf den Kontaktprozeß nach dem Schroederschen Verfahren. Reese findet, daß Wasser hier kein Kontaktgift ist, sondern die Gase geradezu mit Feuchtigkeit gesättigt sein dürfen, ehe sie in den Kontaktapparat eintreten, obwohl man dies in der Praxis wegen der Anwendung von gußeisernen Gefäßen nicht zulassen darf. Weder Kohlendioxyd noch Kohlenmonoxyd schaden der Kontaktwirkung; ebensowenig Schwefel in fein verteilter Form. Chlorwasserstoffgas reduziert die Umwandlung sofort auf 42 Proz., Chlor auf 57 Proz.; ähnlich wirkt Siliciumtetrafluorid. Wenn die Verunreinigung aufhört, steigt die Umwandlung bald wieder auf den normalen Grad. Arsen wirkt enorm schädigend und kann die Umwandlung auf 0° herabbringen; durch Chlorwasserstoffgas, am besten gemischt mit SO_2-haltigem Röstgas, kann es aus der Kontaktmasse vollständig entfernt werden.

Bleisulfat, Arsen, Selen und Schwefel können auch in dem Nebel von Schwefelsäuretröpfchen vorkommen, der stets im Röstgase vorkommt und durch Waschen mit Wasser oder Schwefelsäure nicht entfernt werden kann, wohl aber durch Filtration, sobald das Filtermaterial sich mit der darin kondensierten Säure benetzt hat. Alsdann zeigt sich das Gas vollständig von festen und flüssigen Verunreinigungen befreit, wovon man sich überzeugt, indem man es kontinuierlich durch Watte streichen läßt [vgl. oben bei Stone], oder auf optischem Wege, indem ein von einer Linse reflektierter Sonnenstrahl, der durch ein das Gas enthaltendes Gefäß geworfen wird, dort unsichtbar ist (Tyndalls Probe).

Die Umwandlung beginnt bei 330 bis 340° und ist bei 425° am besten, doch ist zwischen 400 und 435° nur ein sehr kleiner Unterschied. Beschädigte, z. B. durch Arsen verunreinigte Kontaktmasse braucht höhere Temperaturen. Während bei Platinasbest eine genaue Temperaturregulierung erforderlich scheint, ist dies bei der Schroederschen Masse nicht nötig; man braucht nur das Gas auf 400° vorzuwärmen und dem Kontaktapparat das Übrige zu überlassen. In der ersten der vier „Sektionen" desselben steigt die Temperatur durch die Reaktionswärme um etwa 100°, und hier findet 85 bis 90 Proz. der Umwandlung statt; dann sinkt die Temperatur und fällt schließlich unter die Eintrittstemperatur.

Die Absorption des gebildeten SO_3 geschieht besser durch Schwefelsäure als durch Wasser, am besten, wenn die Dampfspannung der Säure Null ist. Bei Vorhandensein von Wasserdampf entstehen aus dem Anhydrid äußerst kleine Tröpfchen von Schwefelsäure in Form eines Nebels, der sich weder durch Säure von irgend welcher Konzentration, noch durch Alkalien genügend kondensieren läßt, dagegen mittels Filtration durch mehrere Schichten von feuchtem Asbest oder Watte.

Eine in dem United States Naval Proving Ground, Indian Head, Md. (Nordamerika) von der New Jersey Zinc Company errichtete Anlage nach diesem Verfahren wird von Patterson und Cheney im Journ. Industr. Engin. Chem. 1912, S. 723 ff. beschrieben. Man verwendet dort Rohschwefel aus Louisiana und produziert 6 t 98proz. Säure täglich. Das Gas aus den Schwefelbrennern

tritt mit 380° in den Konverter; die Umsetzung beträgt 95 bis 95,5 Proz. Das Eintrittsgas hat 6,5 bis 7 Proz. SO_2. Kohlenverbrauch 21,8 Tle. auf 100 produziertes SO_3. Ausbringen auf den beschickten Schwefel im Durchschnitt 93,36 Proz. Man arbeitete früher dort mit Pyrit; durch den Übergang auf Rohschwefel hat man die Kosten von 1 t 98proz. Schwefelsäure fast um 2 Dollar reduziert, teils durch Verringerung der Reparaturkosten, teils durch Vermehrung des Ausbringens und Ersparnis an Kohlen.

Das Schröder-Grillo-Verfahren wird zu Guyacan in Chile verwendet, um das SO_2 in den Gasen von der Kupferschmelzung in Schwefelsäure umzuwandeln. Auf jedes Kilogramm Kontaktmasse erhält man in 24 Stunden 2250 kg Handelssäure von 93 bis 96 Proz. mit einem Brennstoffaufwande von $^3/_4$ kg.

Die Chemische Fabrik Gebrüder Schnorf zu Uetikon am Zürichsee, die mitten in Weingärten steht und dadurch genötigt ist, die äußerste Vorsicht in bezug auf das Entweichen von Säuregasen durchzuführen, leitet die Austrittsgase aus ihrer Schroeder-Grillo-Anlage, in der 96 Proz. des SO_2 in rauchendes Vitriolöl mit 20 Proz. freiem SO_3 umgewandelt wird, schließlich noch in ihre Bleikammern, um dort die letzten Spuren von SO_2 zurückzuhalten.

Folgendes Verzeichnis der für das Schröder-Grillosche Verfahren erhaltenen Patente ist mir im Jahre 1911 von der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Grillo übersandt worden.

1. Kontaktsubstanzen für katalytische Verfahren. Deutschland 102244; Frankreich 283496; Belgien 140984; Österreich 565; Ungarn 15502; Italien 54742; Spanien 25637.

2. Verbesserungen in der Gewinnung von Schwefelsäure usw. England 25158 von 1898; Natal 23 (1901); Cape Colony 1280.

3. Kontaktofen. Deutschland 138695; Frankreich 304530; Belgien 152713; England 17034 von 1900; Natal 157 (1901); Cape Colony 1445; Italien 57464; Spanien 26728; Schweiz 22762.

4. Apparat für den katalytischen Schwefelsäuregewinnungsprozeß. Österreich 12287.

5. Apparat zur Gewinnung von Schwefelsäure bzw. deren Anhydrid. Rußland 8372, 8373, 8446.

6. Trockene Reinigung der Kontaktsubstanz. Deutschland 115333.

7. Verfahren zur Herstellung von Kontaktsubstanz. Deutschland 128554; Frankreich 311689; Belgien 156974; England 10412 von 1901; Natal 156 (1901); Cape Colony 1446; Peru 96; Chile?; Vereinigte Staaten?.

V. Verfahren des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim.

Diese Verfahren sind teilweise Erfindungen von Dr. Hasenbach, teilweise von Dr. A. Clemm. Ihre Patente sind folgende:

1. D. R.-P. Nr. 106715 (1898); Engl. Pat. 17266 von 1898; Österr. Pat. 484; Franz. Pat. 280393; Belg. Pat. 137510 zur Entfernung des Arsens aus Röstgasen dadurch, daß man die Gase durch rotglühendes Eisenoxyd, am besten in Form von Kiesabbränden, oder durch Chromoxyd oder andere Oxyde

leitet, wobei sich feuer- und säurefeste Verbindungen mit den Oxyden des Arsens bilden.

2. D. R.-P. Nr. 107995 (1898); Engl. Pat. 17266 von 1898; Österr. Pat. 484; Franz. Pat. 280393; Belg. Pat. 137510; Amer. Pat. 681698 zur Darstellung von SO_3 aus SO_2 und Luft dadurch, daß man die Gase über rotglühendes Eisenoxyd (Kiesabbrände) leitet, so wie sie aus den Kiesöfen kommen.

3. D. R.-P. Nr. 108445 (1898); Engl. Pat. 1859 von 1899; Österr. Pat. 2159; Franz. Pat. 285459; Belg. Pat. 140696; Amer. Pat. 670559 beschreiben einen Kiesröstofen, mit Apparat zur Trocknung der Luft, mit luftdichten Arbeitstüren und einem eisernen Mantel, um den Zutritt von ungetrockneter Luft von außen her zu verhindern.

(Die Patente 1., 2. und 3. haben nach den mir gemachten Angaben ihren Zweck erfüllt, und die betreffenden Verfahren stehen in regelmäßiger Anwendung in Deutschland, Österreich, England, Frankreich, Belgien, Rußland und Amerika.)

4. D. R.-P. Nr. 108446 (1898); Engl. Pat. 31855 von 1999; Österr. Pat. 483; Franz. Pat. 280393 (Zusatz); Belg. Pat. 140695. Hiernach läßt sich das im D. R.-P. Nr. 108445 beschriebene Verfahren in der Weise abändern, daß man die Kiesofengase mit trockener, vorgewärmter Luft mischt. (Dieses Patent hat keinen besonderen Wert, obwohl die Beobachtung, auf der es beruht, ganz richtig ist.)

5. D. R.-P. Nr. 136134 (1899); Engl. Pat. 24748 von 1899; Österr. Pat. 10510; Franz. Pat. 295238 und Zusätze; Belg. Pat. 147437; Amer. Pat. 690133 und 729785 beschreiben die Kombination eines Eisenoxyd- und eines Platinkontaktapparates. Die Gase streichen zunächst durch den ersteren, dann zur Zurückhaltung von nebelförmigen Verunreinigungen ein trockenes Bimsstein- oder Asbestfilter, dann durch einen Erhitzungsapparat und schließlich durch einen zweiten Kontaktapparat, der ein platinisiertes säure- und feuerfestes Gewebe enthält, entweder von oben oder von unten.

(Dieses Verfahren steht in Deutschland und anderen Ländern in erfolgreichem Betriebe.)

6. D. R.-P. Nr. 142410 (1899); Engl. Pat. 4610 von 1901; Österr. Pat. 10511; Franz. Pat. 295238 mit Zusätzen; Belg. Pat. 155501 schützen die Ersetzung des Eisenoxydsals Kontaktsubstanz durch Kupfer- oder Chromoxyd, oder Mischungen von diesen miteinander oder den daraus gebildeten Sulfaten.

(Dieses Patent ist nicht von besonderem Werte.)

7. D. R.-P. Nr. 142855 (1901); Engl. Pat. 16206 von 1902; Österr. Pat. 15339; Franz. Pat. 323491; Belg. Pat. 164891; Amer. Pat. 752165 beschreiben einen Kontaktapparat, enthaltend platiniertes Asbestgewebe, das auf gußeisernen Rahmen ausgespannt ist; zwischen je zwei solcher Rahmen befindet sich weitmaschiges Eisendrahtnetz in dünnen Schmiedeisenrahmen, um die Asbestgewebe am Aufblähen nach oben oder unten zu verhindern. Die Berührungsflächen zwischen den Rahmen sind glatt gehobelt, so dass die Gase keinen falschen Weg gehen können, und die Rahmen sind so eingerichtet, daß sie verschoben und einzeln herausgenommen werden können, ohne die Arbeit zu unterbrechen.

(Dieser Apparat steht in Deutschland und im Auslande in erfolgreicher Anwendung.)

8. D. R.-P. Nr. 154084 (1902); Österr. Pat. 484; Franz. Pat. 280393; Belg. Pat. 137510 schützen die Anwendung von arsenhaltigem Eisenoxyd als Katalysator, wofür es sich besser als reines Eisenoxyd eignen soll (Amer. Pat. 758444 von Lunge und Pollitt).

(Dieses Patent ist fallen gelassen worden.)

9. Engl. Pat. 15151 von 1899; Amer. Pat. 716985 schützen die Verwendung von Kupfersulfat zur Darstellung von SO_3.

(Dieses Verfahren ist in Deutschland nicht patentiert worden, aber in den Vereinigten Staaten, wo es noch gültig ist.)

Über das Verfahren des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim wurden mir von dieser Firma im Jahre 1903 folgende Mitteilungen gemacht.

„Die unserem Verfahren zugrunde liegenden Prinzipien bestehen:

1. In der Abröstung des Kieses in getrockneter Luft zum Zweck der Erzeugung eines trockenen Röstgases.

2. In der stufenweisen Umsetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid in zwei getrennten Kontakträumen, von denen der eine mit Eisenoxyd und der andere mit Platin beschickt ist. Das in jedem der beiden Kontakträume gebildete Schwefelsäureanhydrid wird zweckmäßig in je einer besonderen Absorptionsanlage absorbiert.

3. Hinter der Absorptionsanlage für das im Eisenoxydkontaktraum gebildete Schwefelsäureanhydrid ist eine Filtrieranlage für die aus dieser Absorption entweichende Gase eingeschaltet zum Zweck der Zurückhaltung der letzten, für die Platinkontaktmasse schädlichen Verunreinigungen.

„Auf dieses Verfahren wurden die nachstehenden Deutschen Reichs-Patente erteilt bzw. angemeldet: Nr. 107995 vom 31. Juli 1898; Nr. 108445 vom 9. Dezember 1898, Zusatz zu Nr. 107995; Nr. 106715 vom 31. Juli 1898; Nr. 108446 vom 17. Dezember 1898, Zusatz zu Nr. 107995; Patentanmeldung V, Nr. 3759 vom 12. Januar 1899.

„Der für die Durchführung des Verfahrens benutzte Apparat besteht in einem Kiesröstofen, der sich von den gebräuchlichen Öfen dadurch unterscheidet, daß er im Mauerwerk mit Eisen gepanzert ist, und daß sämtliche Arbeitstüren gegen bearbeitete Flächen luftdicht angepreßt werden können, so daß der Eintritt ungetrockneter Luft durch das Mauerwerk und die Arbeitsöffnungen nach Möglichkeit verhütet wird. Das für die Abröstung erforderliche Quantum getrocknete Luft wird dem Ofen durch Rohrleitungen, die unter dem Röstraum münden, zugeführt. Die Trocknung der Luft geschieht in Türmen, die mit konzentrierter Schwefelsäure berieselt werden.

„Die in diesem Ofen erzeugten Röstgase treten mit der Temperatur, die sie im Ofen erhalten haben, in einen senkrechten, ebenfalls mit Eisen gepanzerten Schacht, der mit stückigem Eisenoxyd gefüllt ist; die Schicht des Eisenoxyds hat eine Höhe von 2 bis 3 m. Ihre Lagerung erfolgt auf einem Drehrost, durch den die ausgenutzte Kontaktmasse entfernt werden kann; der Ersatz dieser entfernten, ausgenutzten Kontaktmasse erfolgt im oberen Teile des senkrechten Schachtes. In ihm vollzieht sich beim Durchstreichen der glühenden Röstgase durch die eisenoxydhaltige Füllmasse die Umsetzung der schwefligen Säure der Röstgase in Schwefelsäureanhydrid im Betrage von 60 bis 65 Proz., während zu gleicher Zeit das Arsen der Röstgase an das Eisenoxyd chemisch gebunden wird. Aus diesem Schacht treten die nun zu etwa zwei Drittel des Betrages der schwefligen Säure in SO_3 umgesetzten

Röstgase in Kühlapparate und von hier aus in Absorptionsapparate, in denen das im Eisenoxydkontaktraum gebildete Schwefelsäureanhydrid absorbiert wird. Am Ende dieser Absorptionsanlage wirkt ein Ventilator, der die Gase durch den bis jetzt beschriebenen Teil des Apparates hindurchsaugt. Diese durch den Ventilator abgesaugten Gase besitzen einen hohen Grad der Reinheit; sie enthalten aber immer noch durch chemische Methoden nicht mehr nachweisbare Spuren von Verunreinigungen, die auf die Dauer die Aktivität der Platinkontaktmasse nachteilig beeinflussen könnten, sowie geringe Mengen von unkondensierter Schwefelsäure, die, ehe die Gase auf die Platinkontaktsubstanz einwirken, entfernt werden müssen. Diese Reinigung der Gase geschieht durch Filtrieren mittels poröser, körniger oder faseriger Substanzen. Wenn die Gase den Filtrierapparat passiert haben, befinden sie sich in einem derartigen Zustande der Reinheit, daß die Dauer der Wirksamkeit der Platinkontaktmasse auf eine sehr lange Zeit gewährleistet ist.

„Die filtrierten Gase werden nun mit Hilfe der Wärme des Röstofens oder durch direkte Feuerung auf die Reaktionstemperatur gebracht und treten von da in den Platinkontaktraum, in dem der Rest der in den filtrierten Gasen noch enthaltenen schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid umgesetzt wird.

„Aus dem Platinkontaktraum treten die Gase in einen Kühlapparat und von da in eine Absorptionsanlage, in der das im Platinkontaktraum gebildete Schwefelsäureanhydrid absorbiert wird; die aus dieser Anlage entweichenden Gase gehen in den Kamin."

Die hier gegebene Skizze soll nun durch Auszüge aus den Patentschriften ergänzt werden.

D. R.-P. Nr. 107995 bemerkt zunächst, daß Versuche zur Darstellung von SO_3 aus Röstgasen von Schwefelkies, Blende usw. schon seit langer Zeit angestellt worden seien, aber nicht zu praktischen Resultaten geführt hätten. Angeführt werden das Resultat von Hunt (vgl. S. 1261), die Versuche von Plattner (S. 1261), von Wöhler (S. 1260), von Lunge (S. 1288). In bezug auf die letzteren wird in dem Patente irrigerweise behauptet, daß ich versucht habe, bis zu welchem Grade der Umwandlung man überhaupt kommen könne, wenn man ein Gemenge von SO_2 und Luft über glühende Kiesabbrände leite, und daß ich als Maximum dafür 16 bis 18 Proz. Umwandlung angegeben habe. (Meine Widerlegung dieser Behauptung in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 80 ist unwidersprochen geblieben; siehe später bei Eisenoxyd als Kontaktsubstanz). Die Patentinhaber hätten als die ersten die Möglichkeit erkannt, SO_3 in hoher industrieller Ausbeute aus schwefligsäurehaltigen Röstgasen durch Überleiten derselben über eisenoxydhaltige Materialien (Kiesabbrände) herzustellen. Zur praktischen Ausführung des Verfahrens solle man den Schwefelkies mit vollständig getrockneter Luft verbrennen und die Röstgase mit der im Röstraum erzeugten Temperatur unmittelbar durch die eisenoxydhaltige Kontaktmasse durchleiten. Die Patentansprüche sind:

1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus SO_2 und O (Luft) durch Überleiten über glühende eisenoxydhaltige Kontaktsubstanzen (Kiesabbrand), mit der Maßgabe, daß die Reaktion im unmittelbaren Zusammenhange mit dem Röstprozeß stattfindet und die Röstgase ohne äußere Wärmezufuhr mit der Temperatur, welche sie durch den Abröstungsprozeß erhalten haben, über die Kontaktmasse geleitet werden.

2. Die Darstellung von SO_3 aus SO_2-Gasen nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß man die Abröstung und Oxydation unter Benutzung vorgetrockneter Luft herbeiführt und das auf diese Weise gewonnene, sofort reaktionsfähige Gasgemisch von SO_2 und O (Luft) mit der durch den Röstprozeß gewonnenen Temperatur auf die eisenoxydhaltige Kontaktsubstanz einwirken läßt.

3. Ausführung in der Weise, daß man die als Kontaktsubstanz benutzten Kiesabbrände in frischem Zustande unmittelbar vom Ofen und ehe sich ihre Reaktionsfähigkeit vermindert hat, verwendet werden.

Patent Nr. 106715 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (31. Juli 1898) lautet: „Läßt man arsenhaltige Röstgase durch eine rotglühende Schicht von eisenoxydhaltigen Materialien streichen, am zweckmäßigsten Kiesabbrand, so wird das Arsen der Röstgase von den eisenoxydhaltigen Materialien technisch vollkommen zurückgehalten. In ähnlicher Weise wie Eisenoxyd können andere Oxyde dienen, welche, wie z. B. Chromoxyd, mit den Oxydationsstufen des Arsens ähnliche feuer- und säurebeständige Verbindungen bilden, wie es diejenigen des Eisenoxyds sind. Die zur Zurückhaltung des Arsens benutzten Oxyde sind je nach der fortgeschrittenen Sättigung mit Arsen durch frische Oxyde zu ersetzen.“ Das beschriebene Verfahren hat, wie ersichtlich, ebenso wie das Verfahren gemäß Patent Nr. 107995 das Überführen der Röstgase über glühende oxydhaltige Stoffe zum Gegenstand, unterscheidet sich aber von jenem grundsätzlich dadurch, daß die dort für unerläßlich angegebenen Nebenmaßnahmen hier nicht angewendet werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Entfernung von Arsen aus arsenhaltigen Röstgasen, darin bestehend, daß die arsenhaltigen Röstgase durch eine Schicht rotglühender eisenoxydhaltiger Materialien, am zweckmäßigsten Kiesabbrände geleitet werden.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1., wonach das Eisenoxyd durch andere Oxyde, welche, wie z. B. Chromoxyd, mit den Oxydationsstufen des Arsens ähnliche feuer- und säurebeständige Verbindungen bilden wie dieses, ersetzt wird (vgl. auch ihr D. R.-P. Nr. 142410).

Nach Zusatzpatent Nr. 108446 vom 17. Dezember 1898 kann man die Umsetzung sehr erheblich steigern, wenn man die gewöhnlichen Kiesofengase, die 6 bis 8 Proz. SO_2 enthalten, mit getrockneter Luft so weit verdünnt, daß ein Gasgemisch von etwa 2 bis 3 Vol.-Proz. SO_2 entsteht. Da infolge der erheblich gesteigerten Luftzufuhr eine störende Temperaturminderung im Umsetzungsraum herbeigeführt werden kann, so soll man die zugeführte trockene Luft vorwärmen.

Das Zusatzpatent Nr. 108445 (9. Dezember 1898) beschreibt einen für das Verfahren passenden Röstofen. Dieser Ofen unterscheidet sich von den bisherigen

1. dadurch, daß ihm ein Lufttrockner vorgeschaltet ist;

2. dadurch, daß zum Zwecke der Abhaltung äußerer, nicht getrockneter Luft seine Arbeitstüren luftdicht schließbar sind, und sein äußeres Mauerwerk durch eiserne Platten gepanzert ist;

3. dadurch, daß an den eigentlichen Röstofen ein mit Kontaktmasse gefüllter Raum angeschlossen ist, den die Röstgase durchstreichen.

In der Zeichnung ist der Ofen in zwei Ausführungsformen dargestellt, und zwar in beiden Fällen für die Benutzung von Kiesabbrand als Kontaktsubstanz.

Die Röstgase werden in den Rösträumen $a_1 a_2 a_3 a_4$ (Fig. 534 und 535) erzeugt. b stellt die abröstende Kiesschicht dar.

Sämtliche Verschlüsse der Arbeitsöffnungen werden durch Schrauben- und Bügelverschluß mit Asbestpappe gedichtet und gegen gehobelte Flächen angepreßt. Der Verschluß ist durch c angedeutet.

Die zum Abrösten des Kieses nötige Luft tritt bei $d_1 d_2$ in einen Trockenturm $e_1 e_2$ und wird, nachdem sie den Turm passiert hat, durch Rohrleitungen

Fig. 534.

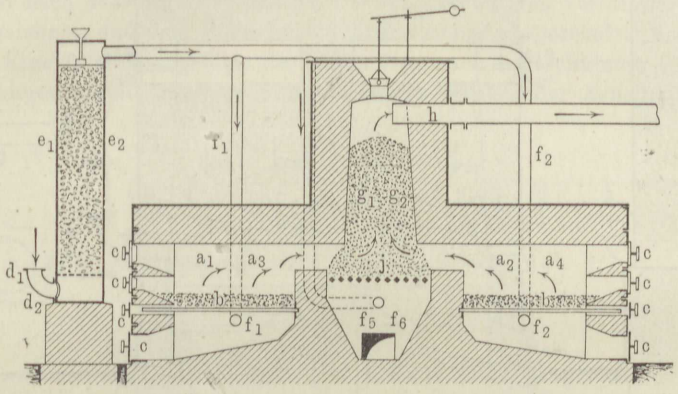
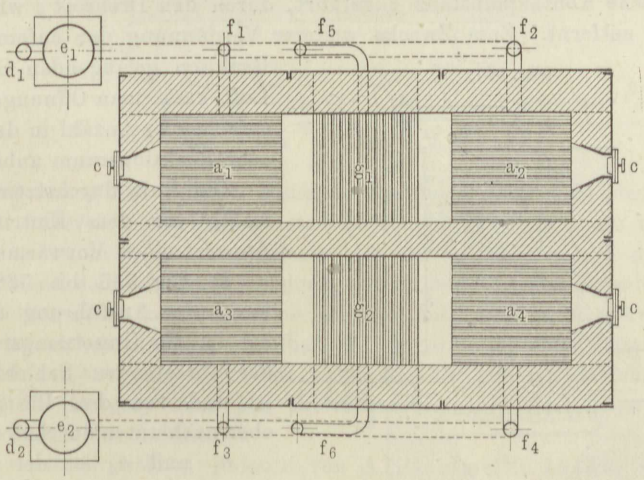


Fig. 535.



$f_1 f_2 f_3 f_4$ unter die Rösträume geleitet. Eine weitere Rohrleitung $f_5 f_6$ führt in den Raum unter dem Umsetzungsschacht, um auch in diesen, wenn dies für nötig befunden werden sollte, getrocknete Luft einleiten zu können.

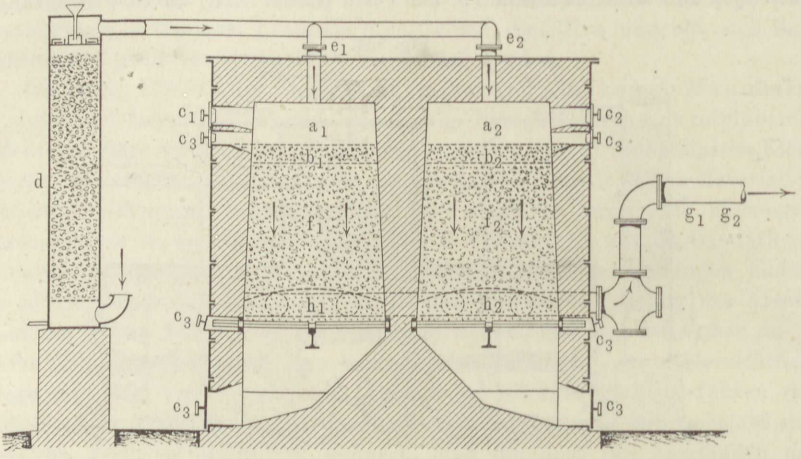
In ähnlicher Weise läßt sich auch eine vermehrte Luftzufuhr oberhalb der brennenden Kiesschicht bewerkstelligen.

Die Röstgase aus $a_1 a_2 a_3 a_4$ treten in den Schacht g_1 und g_2, der mit Kiesabbrand gefüllt ist und von der Hitze der Röstgase auf Rotglut gehalten wird. Beim Durchstreichen dieses Raumes vollzieht sich die Umsetzung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid.

Die umgesetzten Röstgase werden durch Rohrleitung h nach der Kondensationsanlage geführt, in der das gebildete Schwefelsäureanhydrid durch konzentrierte Schwefelsäure aufgenommen wird.

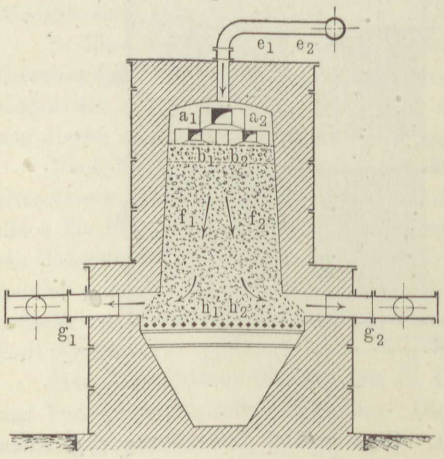
Der ganze Ofen ist mit Eisen gepanzert, damit der Zutritt der äußeren Luft durch das Mauerwerk verhindert wird. Durch die Einlaßvorrichtung k

Fig. 536.



wird frische Kontaktsubstanz zugeführt, durch den Drehrost j wird die abgenutzte entfernt. Zum Zwecke weiterer Verdünnung der aufeinander zur Reaktion gelangenden Gase durch Luft kann man Öffnungen in entsprechender Anzahl in dem Abröst- oder Reaktionsraum anbringen.

Fig. 537.



Die Luft durchstreicht zweckmäßig vor dem Eintritt in den Apparat einen Vorwärmer.

In Fig. 536 bis 538 ist eine Form der Ausführung dargestellt, bei der der Umsetzungsraum unter der abröstenden Schicht gelagert ist und von den Röstgasen von oben nach unten durchstrichen wird.

a_1 und a_2 ist der Röstraum, b_1 und b_2 sind die abröstenden Schichten in demselben, c_1 und c_2 die luftdicht verschließbaren Beschickungsöffnungen, c_3 die übrigen Arbeitsöffnungen, ebenfalls luftdicht verschließbar. Die abröstende Kiesschicht brennt bei dieser Form der Ausführung von oben nach unten.

Die zum Abrösten und zur Verdünnung der Gase nötige Luft wird, nachdem sie den Trockenapparat d passiert hat, durch Rohrleitung e_1 und e_2 dem Apparat zugeführt. Die in der Röstschicht b_1 und b_2 erzeugten Röstgase durchstreichen die Abbrandschicht f_1 und f_2, in der sich die Umsetzung voll-

zieht, und werden durch Rohrleitungen g_1 und g_2 nach der Kondensationsanlage geleitet.

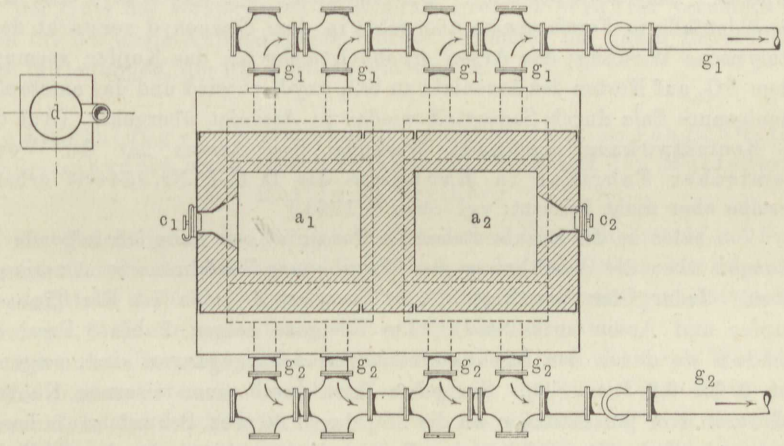
In dem Maße, als durch die Beschickungsöffnungen c_1 und c_2 frischer Kies zugeführt wird, wird durch den Drehrost h_1 und h_2 ausgenutzter Abbrand entfernt.

Auch für diese Form der Ausführung ist eine Panzerung des äußeren Mauerwerkes mit Eisen erforderlich.

Patentansprüche. 1. Röstofen zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem durch Patent Nr. 107995 geschützten Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß dem Röstofen ein Lufttrockner vorgeschaltet ist.

2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Ofens, gekennzeichnet durch die Anordnung luftdicht schließender Arbeitstüren und

Fig. 538.



eine Einpanzerung des äußeren Mauerwerkes durch eiserne Platten, um den Zutritt der äußeren, nicht getrockneten Luft nach Möglichkeit zu vermeiden.

3. Eine weitere Ausführungsform des durch Anspruch 1 und 2 geschützten Ofens, dadurch gekennzeichnet, daß an den Röstofen ein mit Kontaktmasse gefüllter Raum angeschlossen ist, den die vom Röstofen kommenden Gase durchstreichen und den dieselben auf der erforderlichen Temperatur erhalten, und der entweder über oder unter der abröstenden Schicht gelagert ist, so daß die Röstgase denselben entweder von unten nach oben oder von oben nach unten durchstreichen.

Nach dem englischen Patente von A. Clemm (Nr. 15151, 1899) soll man ein Gemenge von SO_2 und O (oder Luft) über rotglühendes, mit Gips oder Ton zu passenden Körpern geformtes Kupfersulfat streichen lassen.

Nach dem englischen Patente von A. Clemm und dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim Nr. 4610 von 1901; D. R.-P. Nr. 142410 soll man als Kontaktsubstanzen und zur Filtration der heißen Röstgase anwenden: Kupferoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd oder eine Mischung aller dreier, oder deren Sulfate.

Nach D. R.-P. Nr. 136134 (übereinstimmend mit dem englischen Patente von A. Clemm und dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Nr. 24748, 1899), soll man das Eisenoxydverfahren und das Platinverfahren

miteinander kombinieren unter Dazwischenschaltung einer Trockenfiltriervorrichtung. Alles Wesentliche hierüber ist schon S. 1363 und 1364 angeführt und braucht nur hinzugesetzt zu werden, daß die Platinkontaktmasse vorteilhaft aus platinierten, säure- und feuerbeständigen gitterförmigen Geweben, die in Rahmen gespannt sind, hergestellt wird. Im englischen Patente ist noch hinzugefügt, daß die im Eisenoxydkontaktraume gebildete SO_3 durch Absorption entfernt werden soll, ehe die Gase in den Platinkontaktraum gehen. Verwiesen wird auf die Versuche von Lunge und Pollitt (vgl. oben S. 1288), wonach es darauf ankommt, sowohl das als Kontaktsubstanz dienende Eisenoxyd, wie auch das Gasgemenge in vollkommen trockenem Zustande anzuwenden; die Gegenwart der geringsten Menge von Feuchtigkeit setzt den Umwandlungsgrad stark herab. Dieser bleibt derselbe, ob man Gase mit 13 Proz. oder herab bis 2 Vol.-Proz. SO_2 anwendet. Die beste Umwandlungstemperatur liegt etwa bei 620°. Die Gegenwart von Kupferoxyd oder Arsen (das jedenfalls in Ferriarseniat übergeht) in dem Eisenoxyd verstärkt dessen katalytische Wirkung; das Arsen erheblich mehr als das Kupfer, vermutlich indem SO_2 auf Kosten des Arseniats zu SO_3 oxydiert wird und das entstandene arsenigsaure Salz durch Sauerstoff wieder in Arseniat übergeht. (Auf diese die Kontaktwirkung erhöhende Wirkung des Arsens hat der Verein chemischer Fabriken in Mannheim das D. R.-P. Nr. 154084 erhalten, dasselbe aber nicht benutzt; vgl. oben S. 1364.)

Von einer in der Praxis stehenden Persönlichkeit habe ich folgende Mitteilungen über die Ausführung des Mannheimer Verfahrens in Amerika erhalten. Jeder Ofen bewältigt alle 24 Stunden $6^1/_2$ bis 7 t Rio Tinto-Erz (Kupfer und Arsen enthaltend). Die Röstgase zeigen 7 bis 8 Proz. SO_2. Nachdem sie durch den Eisenoxydkontaktschacht gegangen sind, zeigen sie noch 3 bis 3,6 Proz. SO_2. Sie gehen jetzt durch einen eisernen Kühlturm und durch drei Waschtürme, wo die SO_3 durch 96 proz. Schwefelsäure herausgenommen wird. Dann folgt eine Reinigung von Arsen durch sulfidhaltige Hochofenschlacke und eine Erwärmung auf 540 bis 560°, worauf die Gase durch 30 mit Platinschwarz bekleidete Asbesttücher hindurchgehen. Die Austrittsgase werden abgekühlt, indem man sie zur Erhitzung des Eisenoxydschachtes benutzt, und werden des Restes von SO_2 beraubt. Die ganze Apparatur besteht aus Gußeisen. Der Pyrit wird in Form von Stückkies verwendet und auf 3 bis 4 Proz. S heruntergebrannt; die Luft wird mittels eines Ventilators durch ihn durchgesogen. Die platinisierten Asbesttücher werden alle zwei Monate mit 2 proz. Salzsäure gewaschen, getrocknet und von neuem verwendet. Jeder Ofen arbeitet mit 750 g Platinschwarz, das auf 30 Asbesttücher verteilt ist und durch ameisensaures Natron in der richtigen Form erhalten worden ist. Das Ausbringen dn Schwefelsäure beträgt 118 bis 130 Tle. aus 100 Tln. Erz, berechnet als 100 proz. H_2SO_4. Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß die Säure nicht klar ist und 0,7 Proz. Ferrisulfat enthält, was für die Fabrikation von Explosivstoffen zu viel wäre, doch scheint dies nur in den amerikanischen Werken der Fall zu sein, welche ihre Säure zur Raffinierung von Petroleum verwenden (die Standard Oil Company hat 12 solcher Öfen), wobei jene Verunreinigung unschädlich ist. Die rauchende Säure kann in maximo mit 28 Proz. SO_3 hergestellt werden. Wenn man über dieses hinausgeht, so wird der Apparat zu schnell angegriffen, aber man kann ja stärkeres Oleum durch Destillieren des obigen erhalten.

Nach Wilke[1]) wurde die erste Anlage für das Mannheimer Verfahren in Amerika von Schoellkopff & Co. in Buffalo errichtet; sie bestand aus einer Einheit für Produktion von 1000 t Schwefelsäure und ist später auf das vierfache vergrößert worden. Vier andere Firmen führten später das Verfahren ein, und im Jahre 1906 bestanden 22 Einheiten mit einer Produktion von 35000 t; außerdem waren noch 10 Einheiten für eine Produktion von 16000 t im Bau, alles in zwei Jahren nach der ersten Einführung des Verfahrens, das von Wilke sehr gelobt wird.

Winteler gibt in Chem.-Ztg. 1906, S. 89 eine kleine Skizze des Mannheimer Apparates, die zu undeutlich ist, um ihre Wiedergabe lohnend zu machen.

VI. Das Freiberger (neue Winklersche) Verfahren.

Der Güte des verstorbenen Geheimrats Prof. Cl. Winkler verdanke ich schon für die letzte Auflage dieses Werkes folgende, bis dahin unveröffentlichte Mitteilungen, die ich wörtlich wiedergebe.

„Die Einführung und Entwickelung der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren bei den Muldener Hütten zu Freiberg.

Mit Genehmigung des Königlich Sächsischen Oberhüttenamtes zu Freiberg sei über die Einführung und Entwickelung der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren bei den Freiberger Hütten auf Grund des vorhandenen Aktenmaterials folgendes mitgeteilt:

Die erste Übertragung der im September 1875 von Clemens Winkler veröffentlichten Versuche über die Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid durch Kontaktwirkung[2]) in den Maßstab des Großversuches begann am 18. Dezember 1876. Sie erfolgte, gemäß der in jener Veröffentlichung gemachten Angabe, durch Zersetzung von 66 grād. Schwefelsäure bei Glühhitze, Trocknung des entstandenen Gasgemisches und Überleiten desselben über schwach erhitzten Platinasbest. Das erhaltene Schwefelsäureanhydrid wurde anfänglich als solches, bald darauf aber ungleich zweckmäßiger durch Absorption mittels konzentrierter Schwefelsäure zur Verdichtung gebracht.

Der Ausfall dieses ersten Versuches war ein so befriedigender, daß am 9. März 1878 die Erbauung einer größeren Anlage beschlossen wurde. Fast gleichzeitig, und zwar am 10. März 1878, ging aber beim Königlichen Oberhüttenamt ein anderweitiger Bericht Clemens Winklers ein, in welchem derselbe um Berücksichtigung einer von ihm gemachten Wahrnehmung bat, welche nach seinem Dafürhalten geeignet sei, dem Prozesse der Anhydriddarstellung eine neue, ungleich praktischere Gestaltung zu geben. Es heißt in diesem Berichte:

»Was nach früheren Versuchen unmöglich erschien, ist dem Unterzeichneten in neuester Zeit gelungen: Die Vereinigung eines Gemenges von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft zu wasserfreier Schwefelsäure.«

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, S. 4. — [2]) Dingl. polyt. Journ. 218, 128.

Nach ausführlicher Erörterung der für das Gelingen des neuen Verfahrens wichtigen Punkte folgt noch eine Beschreibung:

»Ausführung des Verfahrens im großen«.

In dieser werden der Reihe nach abgehandelt:

a) die Beschaffenheit des Gasgemenges (Röstgases),
b) die Vorwärtsbewegung des Gases,
c) die Reinigung und Trocknung des Gases,
d) die Überführung der schwefligen Säure in wasserfreie Schwefelsäure,
e) die Kondensation des Anhydrids.

Die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Kiesofengasen begann auf der Muldener Hütte in kleinem Maßstabe Anfang Dezember 1878, in größerem am 1. Februar 1879, entwickelte sich aber, da es viele Schwierigkeiten zu überwinden gab und mancherlei bauliche Umänderungen notwendig wurden, erst vom 13. Dezember 1879 ab zu wirklicher, ständiger Fabrikation. Am 3. Oktober 1881 erfolgte dann die Inbetriebsetzung einer größeren Neuanlage unter Verwertung des inmittelst als praktisch erprobten Vorschlages, dem Röstgase die letzten Spuren des die Kontaktsubstanz schädigenden Flugstaubes auf dem Wege der Filtration desselben durch gekrempelte Baumwolle zu entziehen.

Bald nach Einleitung der auf der Muldener Hütte durchgeführten Versuche über die Verarbeitung von Röstgasen auf Schwefelsäureanhydrid wurden solche auch von der Chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg in Angriff genommen und zwar in beiderseitigem Einvernehmen und unter anfänglich teilweisem Austausch der gemachten Erfahrungen. Während man jedoch in Stolberg vertikal stehende Kontaktrohre benutzte, zog man in Freiberg die Anwendung liegender vor. Auch die Filtration der Gase durch Baumwolle und die unten zu erwähnende Anwendung von platiniertem Porzellan als Kontaktsubstanz ist Freiberger Spezialität geblieben.

Die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids erfolgt, nachdem sie mancherlei Umgestaltung und Verbesserung erfahren hat, auf der Muldener Hütte gegenwärtig wie folgt:

1. Das Röstgas.

Zum Betriebe der Anhydridfabrik dient seit 1879 ein Röstgas, wie es in gewöhnlicher Weise durch Abröstung arsenarmer Schwefelkiese in Kilns oder Kiesbrennern erhalten wird.

2. Die Vorwärtsbewegung des Gases.

Die Vorwärtsbewegung des Gases wird seit 1879 durch einen mit Dampfkraft betriebenen Ventilator bewirkt, welcher zwischen den Reinigungsapparaten und den Kontaktöfen Aufstellung gefunden hat. Das Gas wird somit von den Öfen hinweg durch die Reinigungsapparate gesaugt und von da ab in die Vereiniger und die sich daran anschließenden Absorptionstürme für das Anhydrid geblasen.

3. Die Reinigung des Gases.

Die Reinigung des von den Kilns und Kiesbrennern abgesaugten Gases erfolgt einzig auf dem Wege der Filtration ohne Anwendung von

Wasch- und Trockenapparaten. Diese Art der Reinigung findet seit 1881 Anwendung und zwar unter schließlicher Benutzung von gekrempelter Baumwolle als Filtermaterial, der die Fähigkeit zukommt, auch die letzten Spuren von Flugstaub vollkommen zurückzuhalten, ohne daß sie häufig erneuert zu werden brauchte[1]). Anfänglich glaubte man das Röstgas, nachdem es zunächst von der Hauptmenge des mitgeführten Flugstaubes befreit worden war, in mit 66gräd. Schwefelsäure berieselten Türmen waschen und trocknen zu müssen, aber die Folge hiervon war ein allmähliches Feuchtwerden und zuletzt die Zerstörung der Baumwolle durch in geringfügiger Menge vom Gasstrom mit fortgeführte Schwefelsäure, so daß zeitweilig die Erneuerung des immerhin kostspieligen Filtriermaterials nötig wurde. Von 1893 ab ersetzte man die Baumwolle teilweise durch billige Holzwolle, 1896 begann man die Waschung des Gases mit Schwefelsäure einzuschränken und 1898 stellte man sie gänzlich ein. Von da ab hörte das Feuchtwerden der Wolle auf und es behielt diese ihre lockere Beschaffenheit und damit auch ihre Wirksamkeit. Seit dieser Zeit erfolgt die Reinigung des Gases unter Ausschluß aller Flüssigkeit einzig auf trockenem Wege und zwar mit tadelloser Vollkommenheit, so daß die Kontaktsubstanz jahrelang ihre Wirksamkeit behält. Die praktische Ausführung der Reinigung besteht darin, daß man das Röstgas, wenn es die Öfen verlassen hat, zunächst durch bleierne Flugstaubkanäle leitet, worin es die Hauptmenge des Flugstaubes fallen läßt und es sodann durch eine Batterie von ebenfalls aus Blei hergestellten Türmen führt, die der Reihe nach mit Koks, Holzkohle, Holzwolle, Baumwolle gefüllt sind. Aus dem letzten dieser Türme gelangt das Gas absolut staubfrei durch Ansaugung in den Ventilator und wird von diesem unter mäßigem Druck den Vereinigungsöfen zugeführt.

4. Die Kontaktsubstanz.

Von 1879 ab wurde als Kontaktsubstanz Platinasbest mit 40 bis 50 Proz. Platingehalt verwendet, bei dessen Herstellung man sich des ameisensauren Natriums als Reduktionsmittel bediente. Infolge der damals noch ungenügenden Reinigung des Gases wurde dieser, insbesondere durch Ablagerung von Sulfaten auf demselben, bald unwirksam und mußte dann einer umständlichen Umarbeitung unterworfen werden. 1883 ging man dazu über, als Kontaktsubstanz platinierten Bimsstein mit nur 3 bis 4 Proz. Platingehalt anzuwenden, und erreichte dadurch schon eine bis zu etwa einem Jahr andauernde Wirksamkeit derselben. 1888 ersetzte man den Bimsstein mit ausgezeichnetem Erfolge durch unglasiertes platiniertes Porzellan.

5. Die Vereinigungstemperatur.

Nach den in Freiberg gemachten Beobachtungen erfolgt die Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff am besten bei einer Temperatur, welche nach den mit einem Pyrometer von Heraeus angestellten Messungen 440 bis 460° beträgt. Bei derselben zeigt das Innere des Retortenofens eine matte

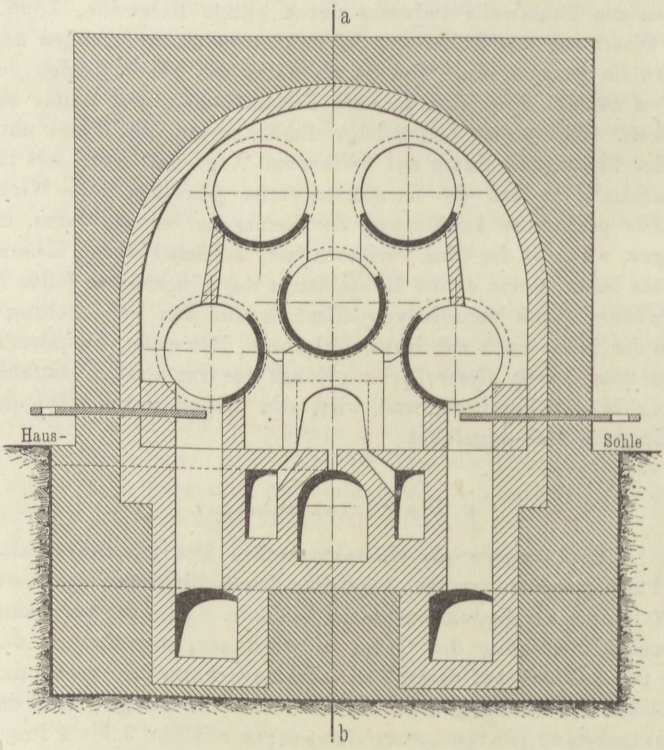
[1]) Wahrscheinlich würde für gleichen Zweck auch Schießbaumwolle anwendbar sein. C. W.

Glut, aber schon bei 440° hört der rote Schein auf. Eine Beeinflussung der Temperatur durch die sich entwickelnde Reaktionswärme konnte nicht wahrgenommen werden.

6. Der Vereinigungsgrad.

Die erzielte Vereinigung war im ersten Jahrzehnt des Betriebes eine mangelhafte, indem der Gehalt des Röstgases von 7,0 bis 7,5 Vol.-Proz. SO_2 auf nur etwa 4,0 Vol.-Proz. SO_2 herabging, was also einer Vereinigung von

Fig. 539.



annähernd 45 Proz. entsprochen haben würde. Das war jedoch insofern belanglos, als man das Gas hinterher dem Bleikammerprozeß überwies, also gewissermaßen nur einen Abhub nahm. Man beobachtete aber damals schon, daß, wenn man das 4,0 Vol.-Proz. SO_2 enthaltende Gas durch einen zweiten Kontaktofen führte, die Anhydridbildung sich so weit vervollständigte, daß sein Gehalt auf 0,2 Vol.-Proz. SO_2 sank, so daß die Gesamtvereinigung sich auf 97 Proz. belief. 1889 machte man die Wahrnehmung, daß die Anhydridbildung schon bei einmaligem Durchgang des Gases durch die Kontaktsubstanz auf 85 bis 90 Proz. stieg, wenn man mit Gasen arbeitete, deren Gehalt an Sauerstoff denjenigen an schwefliger Säure wesentlich überstieg, und so arbeitete man von da ab mit Gasen von nur 6,0 Vol.-Proz. SO_2 und beseitigte den verbleibenden Rest durch Absorption.

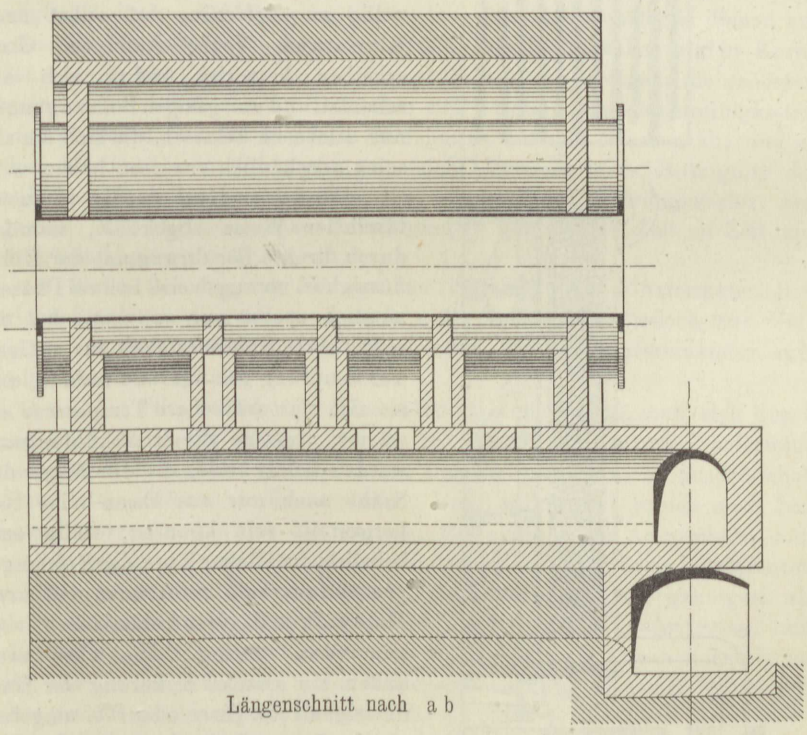
7. Der Vereinigungsofen.

Die durch die beigegebene Skizze (Fig. 539 und 540) veranschaulichten Vereinigungsöfen enthalten je fünf mit Kontaktsubstanz besetzte, horizontal liegende, gußeiserne Retorten und werden mit Generatorgas geheizt. Die tägliche Produktion eines solchen Ofens beläuft sich auf 1000 bis 1200 kg Anhydrid.

8. Die Absorption des Anhydrids.

Die mit schwachem Druck aus den Vereinigungsretorten entweichenden Anhydriddämpfe gelangen in vertikal stehenden, mit konzentrierter Schwefel-

Fig. 540.



Längenschnitt nach a b

säure berieselten Türmen in durchaus vollkommener Weise zur Absorption, so daß die aufgegebene Säure aus den Türmen stark rauchend abfließt. Die rauchende Säure wird entweder als solche zum Versand gebracht, oder durch Abdestillation aus eisernen Retorten auf Anhydrid verarbeitet."

VII. Das Rabesche Verfahren.

Dieses Verfahren wurde ausgearbeitet von Dr. H. Rabe in Berlin und patentiert in England am 15. Februar 1901, Nr. 3327.

Ich habe darüber, durch Vermittelung von Herrn H. H. Niedenführ, folgende Notizen erhalten.

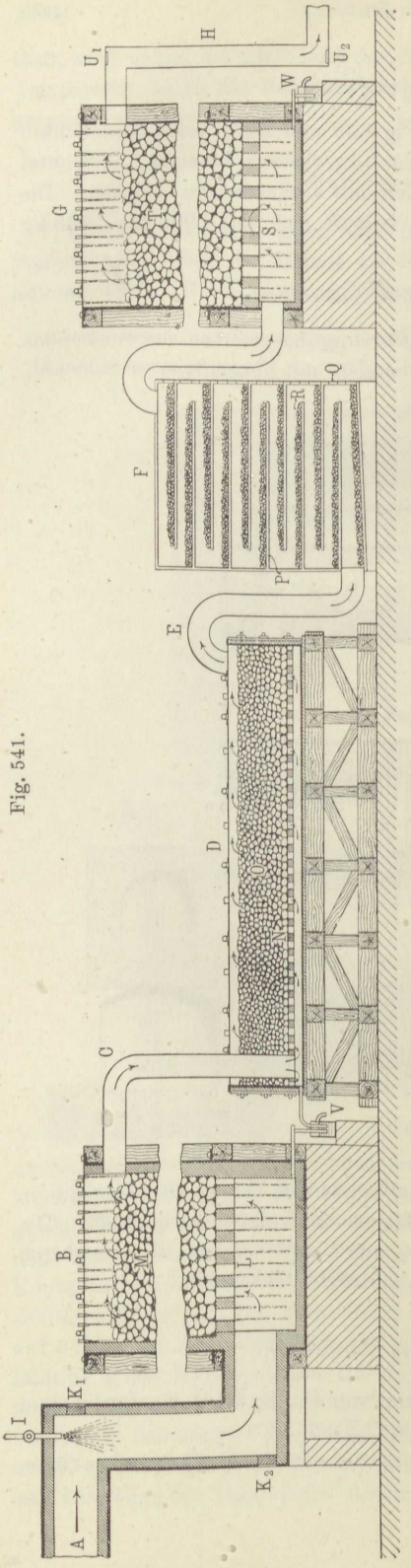


Fig. 541.

„Das Rabesche Schwefelsäureanhydridverfahren, nach dem durch H. H. Niedenführ schon mehrere Anlagen errichtet worden sind, zerfällt in drei Teile, nämlich in die Gasreinigung, den Kontaktprozeß und in die Absorption des gebildeten Anhydrids. Das Reinigungsverfahren ist im Ung. Pat. 22959/01 vom 12. November 1901 beschrieben. Rabe legt besonderen Wert darauf, die nebligen Bestandteile der Röstgase oder sonstiger schweflige Säure enthaltender Gase so völlig zu entfernen, daß selbst nach jahrelangem Vorbeileiten an Glasscheiben keinerlei Anflug sich abscheidet, und von gasigen Beimengungen nur solche zu belassen, die sich als absolut unschädlich erwiesen haben.

Die heißen Gase werden in eigentümlicher Weise abgekühlt, nämlich durch direkte Berührung mit der Kühlflüssigkeit vorzugsweise in zwei Phasen, nämlich zuerst nur so weit, daß die eingeführte Kühlflüssigkeit zur völligen Verdampfung gelangt, und sodann, daß sie sich nur auf höhere Temperatur erwärmt. Infolge dieser Abkühlungsart werden Kühlwände, die der Natur der Sache nach nur aus Eisen oder Blei hergestellt sein könnten, völlig entbehrlich, und daher kann der Kühlungsprozeß innerhalb eines unangreifbaren Materials, z. B. eines keramischen, vorgenommen werden, das aber nach außen hin zwecks Sicherung der Gasdichtigkeit mit Eisen oder Blei umgeben werden kann. Rabe hat gefunden, daß so konstruierte Kühlapparate weder angegriffen noch verstopft werden, selbst wenn die in ihnen enthaltene Schwefelsäure bis 60° Bé Stärke besitzt.

Nebenstehende Skizze (Fig. 541) des Reinigungsverfahrens läßt die Einzelheiten deutlicher erkennen. In das mit Schamotte ausgefütterte Eisenrohr *A* wird mittels des Körtingschen Zerstäubers *I* nur so viel Wasser bzw. Schwefelsäure eingeführt, daß sie völlig

verdampft. Dadurch wird die Temperatur der Röstgase erheblich herabgedrückt und die Hauptkühlung im Turme *B* bedeutend erleichtert. Dieser, nach Art des Glovers gebaut, ist mit säurefestem keramischen Material an dem Boden und den Seitenwänden ausgesetzt und trägt auf Rost *B* das Füllmaterial *M*, das durch die Turmdecke möglichst gleichmäßig mit kalter Schwefelsäure berieselt wird. Die durch die Hitze der Gase erwärmte Säure fließt durch den Verschluß *V* zu den hier nicht angegebenen Kühlern. Der sich in der Kühlflüssigkeit fangende Schlamm kann leicht gewonnen werden. Verstopfung in dem Kühlturm tritt unter den angegebenen Verhältnissen durch ihn nicht ein.

Die abgekühlten unreinen Gase werden durch Filter von den mechanisch beigemengten Bestandteilen befreit. Die Filter bestehen in der einfachsten Form aus einem Bleikasten *D*, in dem auf Rosten *N* das Filtriermaterial *O* in möglichst dünner Schicht ausgebreitet ist. Als Filtriermaterial dienen am zweckmäßigsten körnige, indifferente Stoffe, wie Koksstücke, die in Korngrößen von 10 bis 1 mm systematisch gepackt werden, und zwar die größeren Koksstücke vor den feineren. Es setzen sich so die gröberen Unreinigkeiten auf den gröberen Koksstücken und die feineren auf den feineren ab, und es werden hierdurch die Verstopfungen leicht ferngehalten. Bedingung ist jedoch eine möglichst große Filterfläche, die geringen Reibungsverlust zur Folge hat. Die abgeschiedenen Unreinigkeiten können von Zeit zu Zeit mit Leichtigkeit abgespült werden.

An Stelle der feinsten Korngrößen können auch Filtriermaterialien faseriger Struktur verwendet werden, z. B. Asbest, der jedoch zur Vermeidung des Zusammendrückens auf mehreren Sieben hintereinander aufgebreitet werden muß.

Durch die Filter werden die Gase absolut klar, wovon man sich durch Glasscheiben beständig überzeugen kann. Doch können sie gasförmige Beimengungen enthalten. Soweit deren Unschädlichkeit nicht ausdrücklich festgestellt ist, entfernt sie Rabe völlig. Unschädlich sind jedoch nach bisherigen Untersuchungen nur die normalen Bestandteile der Atmosphäre, d. h. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure und die neu entdeckten indifferenten Gase. Alle anderen müssen beseitigt werden. So ist es Rabe gelungen, als nicht gerade seltenen Bestandteil der Röstgase Salzsäure aufzufinden, und gleichzeitig ein Mittel, sie zu entfernen, nämlich Bisulfit in konzentrierter Lösung oder in festen Stücken. Für letztere Anwendung dient der Zylinder *F* mit Etagen *P* und Absorptionsmaterial *R*.

Nach Befreiung von sämtlichen nicht indifferenten gasigen Beimengungen werden die Gase im Turm *G*, der auf Rosten *S* das Füllmaterial *T* enthält, getrocknet und ziehen durch Leitung *H*, die durch die Glasscheiben V_1 und V_2 die Gase zu beobachten gestattet, zu dem Kontaktapparat.

Von sonstigen Bezeichnungen seien noch erwähnt K_1 und K_2, Reinigungslöcher in der Gasleitung, *E* Leitung von dem Filter zum Absorptionszylinder *F* und *W* Säureverschluß für die aus dem Brockenturm *G* ausfließende Säure.

Als besondere Vorteile seines Gasreinigungsverfahrens macht Rabe geltend:

Ermöglichung der Gasführung auch mittels natürlichen Zuges, Aufrechterhaltung eines möglichst trockenen Zustandes der Gase, Entfernung der

Nebel ohne Zuhilfenahme einer Waschflüssigkeit, daher sehr geringe Unterhaltungs- und Bedienungskosten.

Alle diese Eigenschaften machen das Rabesche Gasreinigungsverfahren in ganz besonderem Maße geeignet auch zur Darstellung von eisen- und arsenfreier Schwefelsäure mittelst des Kammerprozesses; also für eisenfreie schwefelsaure Tonerde sowie für Akkumulatorsäure, wofür bisher nur Schwefel als Ausgangsmaterial diente.

Für diese speziellen Zwecke kann das Arrangement der Reinigungsapparate äußerst genau den Erfordernissen des Kammerprozesses angepaßt werden."

Aus einer Notiz Niedenführs in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 960 ergibt sich über die Rabesche SO_3-Methode, daß der Gesamtkohlenbedarf für 100 kg Schwefelsäureanhydrid sich bei ihm auf etwa 20 kg stellt.

„Zur möglichst günstigsten Leitung des Kontaktprozesses werden die sorgfältigst gereinigten und getrockneten Gase mit der Kontaktmasse in verhältnismäßig breiten Kammern in Berührung gebracht. Die Kontaktmasse wird auf Sieben ausgebreitet; zwischen ihnen können noch leere Siebe angebracht werden.

Die Anordnung der Kontaktmasse in verhältnismäßig breiten Schichten hat gegenüber der Lagerung in engen Röhren den Vorzug, daß die Kontaktmasse sich gleichmäßiger ausbreiten läßt, da sie ja mit den Augen kontrolliert werden kann; sie bietet daher größere Garantie für gleichmäßige Durchlässigkeit für die Gase und demgemäß auch für gleiche Reaktionsbedingungen. Ferner finden die Gase nach jedesmaligem Durchgang durch eine Kontaktschicht Gelegenheit, sich zu mischen und etwaige Ungleichheiten in der Temperatur und in der Zusammensetzung auszugleichen. Infolgedessen schaden etwaige geringe Verschiedenheiten in der Lagerung nicht einmal wesentlich, da die durch sie hervorgerufenen ungleichmäßigen Geschwindigkeiten der Gase zu deren Mischung beitragen. Da nach jedesmaligem Durchgange durch eine Kontaktschicht die Gase in Verbindung über die gesamte Fläche treten können, gewinnt man ferner die Möglichkeit, die Kontaktreaktion in einzelnen Phasen durchzuführen, also entweder indem man in den einzelnen Kontaktschichten verschiedene Kontaktmassen oder verschiedene Temperaturen oder Kombinationen beider verwendet.

Die anscheinende Schwierigkeit, die breiten Kontaktkammern in genau bemessener Weise zu temperieren, läßt sich in verschiedener Weise bewältigen. So sind im D. R.-P. Nr. 143 593 z. B. Röhren vorgesehen, die die Kontaktkammer durchziehen und ihre Temperatur an die an ihnen vorbeiströmenden Gase abgeben und so die gewünschte Temperatur herstellen. Diese Röhren, daselbst „Regler" genannt, können gleichzeitig als Träger für die Kontaktsiebe dienen. Durch Wahl breiter Kontaktkammern erzielt man noch den nicht zu unterschätzenden Effekt, daß der Reibungswiderstand, den die Konkaktmasse den Gasen darbietet, auf ein Minimum zurückgeführt wird und somit an Kraftaufwand für die Gasbewegung nur geringe Energie aufzuwenden ist.

Die in den Kontaktkammern erzielte Umsetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid läßt sich in einfachster Weise aus der vergleichenden Analyse der Gase vor und nach der Kontaktreaktion berechnen. Findet man bei der Analyse der Gase mittels der Reichschen Methode bei An-

wendung von je 10 ccm $n/10$-Jodlösung vorher a ccm, nachher b ccm Wasser, so ist die Umsetzung nach der Formel zu berechnen:

$$\frac{(b - a)\,100}{b - 6} = x.$$

Findet man also vorher 150 ccm, nachher 3000 ccm Wasser, so ist die Umsetzung:

$$\frac{(3000 - 150)\,100}{3000 - 6} = 95{,}2 \text{ Proz.}$$

Zu dieser Formel ist noch zu bemerken, daß die durch die Kontaktreaktion eintretende Volumverminderung sowie die Absorption des Anhydrids berücksichtigt ist. Die Zahl 6 in der Formel entspricht der Hälfte des angewandten Jods für die Analyse; 10 ccm n-Jodlösung entsprechen bekanntlich etwa 12 ccm Schwefligsäuregas bei Lufttemperatur. Bei Anwendung anderer Jodmengen muß natürlich dieser Umstand berücksichtigt werden, ebenso bei Anwendung verschiedener Jodmengen für die vergleichende Analyse. Hat man also bei der Untersuchung der Gase vor dem Kontaktprozeß mit 10 ccm Jodlösung erhalten 165 ccm Wasser, nachher jedoch mit 2 ccm Jodlösung 743 ccm Wasser, so multipliziert man die Zahl 743 mit 5, um die für 10 ccm Jodlösung gültige Zahl, nämlich 3715, zu erhalten, und rechnet wie sonst weiter, also:

$$\frac{(3715 - 165)\,100}{3715 - 6} = 95{,}8 \text{ Proz.}$$

Ist der Gehalt der Gase an schwefliger Säure vor und nach dem Kontaktprozeß in anderer Weise als nach der Reichschen Methode ermittelt worden, so kann man die Umsetzung nach folgender Formel berechnen, die wiederum auf die oben angegebenen Volumverminderungen Rücksicht nimmt:

$$\frac{20\,000\,(a - b)}{a\,(200 - 3\,b)} = x.$$

Hierin bedeuten:

a = Proz.-Gehalt der Gase an schwefliger Säure vorher,
b = „ „ „ „ „ „ nachher,
x = Proz.-Zahl der Umsetzung.

Beispiel:

Gefunden vorher 7,4 Proz. SO_2,
„ nachher 0,398 Proz. SO_2, so ergibt dies 95,19 Proz. Umsetzung.

Aus der letzten Formel erhält man für

$$b = \frac{200\,a\,(100 - x)}{20\,000 - 3\,a\,x}.$$

Mit Hilfe dieser Formel kann man berechnen, wieviel bei gegebener Umsetzung der Gehalt an schwefliger Säure in den Gasen abnimmt.

Beispiel: Gase von 6,5 Proz. SO_2 enthalten bei 97,3 Proz. Umsetzung nach der Reaktion und Absorption 0,194 Proz. SO_2.

Die Absorption des durch die Kontaktreaktion gebildeten Schwefelsäureanhydrids erfolgt nur dann in Form von rauchender Schwefelsäure voll-

ständig, wenn die absorbierende Schwefelsäure während der Absorption abgekühlt wird. Da nun die Absorption mit starker Wärmeentwickelung verbunden ist, andererseits aber durch Oberflächenberieselung in Reaktionstürmen sich am leichtesten erreichen läßt, hat Rabe eine eigentümliche Art von temperierbaren Reaktionstürmen konstruiert, in denen diesen Anforderungen Rechnung getragen ist. In ihnen gelingt es, mit bedeutend weniger Reaktionsraum als früher eine stark rauchende Schwefelsäure zu gewinnen.

Die Beaufsichtigung des gesamten Schwefelsäureverfahrens ist eine äußerst einfache Arbeit, die durch automatische Apparate nach dem Rabeschen Meßverfahren für Gase und Flüssigkeiten (D. R.-P. Nr. 11 019 und 112 835) sowie durch die in der Chem.-Ztg. 1901, S. 345 veröffentlichte Analysiermethode wesentlich gefördert wird."

So weit die Mitteilungen von Niedenführ. Aus Rabes englischem Patent 3327 von 1901, das mit Obigem sachlich übereinstimmt, mögen noch die Patentansprüche wiedergegeben werden. Die heißen Gase werden in Leitungen mit neutralen Wandungen gekühlt, indem man Wasser oder Schwefelsäure darin verdampft, bis auf eine Temperatur, bei der noch keine Abscheidung von flüssigen Substanzen stattfindet, dann werden sie bis unter 100° durch Berührung mit Schwefelsäure von irgend welcher geeigneten Stärke in nicht allzu dicht gefüllten Türmen gekühlt und systematisch durch Filtrierschichten aus körnigen, allmählich in der Korngröße abnehmenden, oder faserförmigen Substanzen geführt, bis sie im trockenen Zustande selbst nach längerer Zeit keine Ausblühungen auf dem Glase des Tyndallschen Untersuchungsapparates zeigen; darauf werden sie von allen nicht neutralen gasigen Elementen durch passende Reagenzien gereinigt, z. B. von HCl durch Bisulfit in fester Form oder konzentrierter Lösung, und werden schließlich in gewöhnlicher Weise getrocknet.

Das Rabesche System ist im Betriebe in der Lazyhütte bei Scharley in Oberschlesien und einigen anderen Fabriken in Deutschland, und in den Nobelschen Werken in Preßburg, sowie an einigen anderen Orten.

Von Herrn Dr. Rabe erhielt ich im Jahre 1903 noch folgende Notizen. Sein Verfahren ist schon für Feinkies, Stückkies und Blende zur Ausführung gekommen. Von einer dieser Anlagen liegen folgende Betriebsergebnisse vor (bezogen auf 100 kg Anhydrid):

30 kg Schwefelkies 43 Proz. S zu 1,80 ℳ	1,73 ℳ
10 „ Kohle zu 2,00 ℳ	0,20 „
2,4 Pfk.-St. Kraftbedarf für Gas- und Säurebewegung zu 0,05 ℳ für 1 elektr. Pfk.-St.	0,12 „
0,16 Arbeiterschicht zu 2,50 ℳ	0,40 „
Reparaturen	0,32 „
	2,77 ℳ
Amortisation 13 Proz. von 130 000 ℳ (auf 5000 × 300 kg i. Jahre)	0,87 „
Insgesamt . .	3,64 ℳ

[Hierzu ist zu bemerken, daß die Summe von 130 000 ℳ die Lizenzgebühren nicht einschließt und auch so nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen ausreichen wird. In obiger Aufstellung vermißt man General- und Verwaltungskosten.]

Mitteilungen über die Entwickelung der Kontaktverfahren in den Vereinigten Staaten.

Folgende unbedingt zuverlässige Mitteilungen sind mir von einer erstklassigen Firma der amerikanischen chemischen Industrie gemacht und von mir in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 721 veröffentlicht worden.

Die erste erfolgreiche Einführung des katalytischen Systems zur Schwefelsäurebereitung in den Vereinigten Staaten fand im Jahre 1898 statt, wo die Badische Anilin- und Sodafabrik im Staate New Jersey eine Versuchsanlage zur Durchführung der Erfindungen von Knietsch errichtete und dadurch die außerordentliche Wichtigkeit und den Wert der Ideen dieses, leider der Wissenschaft und der Technik so früh entrissenen Forschers demonstrierte. Infolge dieser Anlage als Ausgangspunkt der späteren Erwerbung der Knietschschen Patente durch die General Chemical Company hat das Kontaktverfahren seine gegenwärtige ausgedehnte Entwickelung in den Vereinigten Staaten erreicht.

Ein Jahr später, also im Jahre 1899, errichtete die Mineral Point Zinc Company in ihren Werken im Staate Wisconsin einen Apparat nach den Patenten von Schroeder und Grillo, durch den die Schwefeldioxydgase von der Verhüttung arsenfreier Zinkerze, die bis dahin verloren gingen, verwertet werden sollten. Da man zu jener Zeit die Einzelheiten einer vollständigen Durchführung des Kontaktverfahrens noch nicht allgemein beherrschte, so ist es nicht zu verwundern, daß diese Anlage mehrmals umgebaut und schließlich abgebrochen wurde.

Die General Chemical Company begann die Errichtung ihrer ersten Anlage nach dem System von Herreshoff im Jahre 1900 und führte 1902 die Darstellung von Schwefelsäure nach diesem Verfahren in ihrem Hauptwerke in New York durch. Diese Anlage ist seitdem ununterbrochen mit demselben Kontaktmateriale in Betrieb gewesen; die katalytische Substanz ist nie von neuem berührt worden. Dies war die erste Fabrikanlage in den Vereinigten Staaten, in der arsenhaltige und sonst verunreinigte Pyritofengase verarbeitet wurden.

Eines der Herreshoffschen Patente kam im Jahre 1904 in Konflikt mit einem der Badischen Anilin- und Sodafabrik gehörigen Patente von Knietsch. Das Endergebnis der dadurch verursachten Schritte war dies, daß die Badische Anilin- und Sodafabrik und die General Chemical Company sich verständigten, indem die General Chemical Company alle die der Badischen Anilin- und Sodafabrik gehörigen Patente erwarb, später auch die der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, der Tentelewschen Chemischen Fabrik und von Rabe.

Es heißt, die General Chemical Company habe tatsächlich seit 1903 alle ihre Bleikammeranlagen in den Vereinigten Staaten abgebrochen, indem sie die alten Kammer- und Konzentrationsanlagen fast ganz durch Kontaktanlagen ersetzte. Die anderen Fabriken, die in den Vereinigten Staaten nach dem Kontaktverfahren arbeiten, sind mit wenigen Ausnahmen Lizenzträger der General Chemical Company.

Die Anwendung der Erfindungen von Herreshoff auf diejenigen von Knietsch führte zu substanziellen Änderungen, die das Verfahren für

amerikanische Verhältnisse geeigneter gemacht haben, und wovon einige unter gewissen Umständen vielleicht auch anderswo großen Wert besitzen werden. Unter diesen Änderungen seien erwähnt: die Weglassung von großen Kompressoren, die Vermeidung des Leitens von Gasen durch Flüssigkeiten und die veränderte Einrichtung für die Wärmeregulierung, wobei die Reaktionswärme in besonderen Wärmeüberträgern, nicht in der Kontaktkammer selbst entfernt wird. Diese Systeme sind so wirksam, daß, wie es heißt, Umwandler, die jetzt schon neun Jahre in kontinuierlicher oder fast kontinuierlicher Arbeit stehen, noch nie geöffnet worden sind und ebenso gut arbeiten wie vorher. Auch im Gebiete der Absorption sind durch die vereinigte Erfindertätigkeit von Knietsch und Herreshoff Verbesserungen eingeführt worden, durch welche die Stärke der Säuren mittels kontinuierlicher Zirkulation von großen Säuremengen konstant erhalten wird, und wobei auch der früher an dieser Stelle erforderliche Überdruck fast bis auf Null herabgebracht worden ist.

Die New Jersey Zinc Company ist Eigentümerin des Schroeder-Grillo-Verfahrens für die Vereinigten Staaten. Außer ihrer eigenen Anwendung desselben auf Zinkerze hat sie einige Lizenzen an andere Firmen in den Vereinigten Staaten abgegeben. Von den Eigentümern der Knietschschen Patente wurde der Anspruch erhoben, daß die erwähnten, ebenso wie alle anderen brauchbaren Kontaktverfahren, gewisse grundlegende Erfindungen des Knietschschen Verfahrens anwenden. Darüber wurden Prozesse angestellt, aber man kam zu einem Vergleiche, der den Herreshoff-Knietschschen Patenten in der zukünftigen Ausbildung des chemischen Feldes den Vorrang läßt.

Einige Lizenzträger in den Vereinigten Staaten verwenden das sogenannte Mannheimer System. Nach meinen Gewährsmännern stehe dieses System entschieden hinter dem oben erwähnten zurück; auch behaupten alle Eigentümer der Knietschschen Patente, daß es deren grundlegende Erfindungen verletze, und sie haben mehrere Prozesse in den Vereinigten Staaten zur Erzwingung dieser Ansprüche angestellt.

Nach Quincke[1]) wird der größte Teil des Schwefelsäureanhydrids in den Vereinigten Staaten in den zahlreichen Fabriken der General Chemical Company hergestellt nach dem System von Herreshoff, das im wesentlichen mit dem von Knietsch übereinstimmt. Das Mannheimer Verfahren wird ausgeführt von der Grasselli Chemical Company, bei Schöllkopf, Hartford Hanna in Buffalo, bei der Dupont Powder Co. usw. Auch das Schroeder-Grillosche Verfahren wird von einer Reihe von Fabriken ausgeführt; die Merrimac Chemical Co. in Boston arbeitet nach dem Tentelew-System. Im ganzen wird etwa ein Viertel der Schwefelsäureproduktion in den Vereinigten Staaten durch Kontaktanlagen hergestellt; sie beträgt etwa $1^1/_2$ Mill. Tonnen im Jahre.

Nach Chem.-Ztg., Rep., 1910, S. 372 hat man die Kontaktverfahren auch zur Behandlung der säurehaltigen Abgase bei den Tennessee Copper Works anzuwenden gesucht, aber ohne Erfolg. Dieses Ziel hat man nur durch Errichtung ungeheuer großer Bleikammeranlagen erreicht.

Die Angabe in den Berichten der englischen Alkali-Inspektoren für 1909, wonach die Fabrikation von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren in

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1922.

den Vereinigten Staaten sich noch im Versuchsstadium befinde, ist mit den oben darüber gegebenen Mitteilungen nicht zu vereinigen, und jedenfalls als unbegründet zu bezeichnen.

Ein neues Patent der General Chemical Co. für die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure ist das Amer. Pat. 1082301.

Patterson und Cheney[1]) beschreiben die Anlage zur Fabrikation von Kontaktschwefelsäure aus Rohschwefel von Louisiana zu Indian Head, Md., worin Schwefelsäure zur Herstellung von rauchlosem Pulver gemacht wird. Der Schwefel wird in dem Apparate von Tromblee und Paull verbrannt, der aus einem Eisenzylinder von 2,44 m Länge und 0,91 m Durchmesser mit konischen Enden besteht, und mit einem gußeisernen Kasten von 1 cbm Inhalt in Verbindung steht, aus dem die Gase durch ein senkrecht aufsteigendes Rohr in einen gemauerten Staubfänger abziehen. Dieser Ofen verbrennt täglich 2500 bis 2700 kg Schwefel. Der Schwefel wird durch eine Spirale eingeführt, innerhalb deren er zum Schmelzen kommt und in den Zylinder eintropft, in dem er eine flüssige Schicht um die Innenseite herum bildet. Die daraus noch entweichenden Schwefeldämpfe werden in dem Kasten und dem aufsteigenden Rohre vollständig verbrannt. Beim Austritt aus dem Staubfänger haben die Gase eine Temperatur von etwa 250°. Sie treten nun in den Reinigungsapparat ein, der aus einem im ganzen 76 m langen Bleirohre besteht, welches in mehreren Reihen übereinander liegt und durch aufgespritztes Wasser gekühlt wird. Hieraus streicht das Gas in einen großen, mit Koks gefüllten Kasten und dann durch zwei Scrubber. Jeder derselben besteht aus einem senkrechten Bleizylinder mit konischem Oberteil und gelochten horizontalen Scheidewänden, einem Bleitopf mit bleiernen Kühlröhren zur Wasserführung und einem Hebewerk, wodurch beständig ein Strom Schwefelsäure aus dem Topf auf die Scrubber gehoben wird. Die Hebung geschieht durch Luft unter einem Drucke von nur fünf Pfund pro Quadratfuß. Von hier streicht das Gas in einen zweiten, mit Blei gefütterten Kokskasten, dann durch zwei parallel geschaltete trockene Filter, und geht dann in das Hauptgebäude. Bis zu diesem Punkte kommt das Gas nur mit Blei in Berührung, aber von da ab nur mit Gußeisen oder Schmiedeeisen.

Das Gas geht nun durch ein Druckgebläse; beim Eintritt in dieses besteht eine Saugung von 38 mm und beim Austritt ein Druck von 25 mm. Von hier geht es in den Vorwärmer, bestehend aus senkrechten, durch ein Kohlenfeuer geheizten U-Röhren, um auf die zur Einleitung der katalytischen Wirkung erforderliche Anfangstemperatur von 380° zu kommen. Dicht dabei ist der Umsetzungsapparat, bestehend aus einem senkrechten Gußeisenzylinder, 1,83 m weit und 2,6 m hoch, geteilt in fünf Horizontalabteilungen. Jede Abteilung enthält eine Drahtsiebeinlage zur Aufnahme der Kontaktmasse und eine Prellplatte zur Ausbreitung des Gases. Die Kontaktmasse ist wasserfreies Magnesiumsulfat, imprägniert mit 0,2 Proz. fein verteiltem Platinmetall. Im ganzen sind 2675 kg grob gekörnte Masse auf den Einlagen ausgebreitet, in einer Tiefe von 0,36 bis 0,4 m, was einen Zwischenraum von 0,15 m bis zur nächsten Einlage läßt. Das Gas tritt unten ein

[1]) Chem. Trade Journ. **51**, 293 (1912); Journ. Ind. and Eng. Chem. 1912, S. 723; Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, I, S. 495. Vgl. auch S. 1361.

und oben aus und geht durch ein 55 m langes Eisenrohr, das durch Luft gekühlt wird, in den Absorbierapparat.

Dieser Apparat besteht aus einem Absorptionsturm, einem Säurekühlrohr, einem Mischer und Behälter für schwache Säure, einem Hochbehälter für starke Säure, einer Säurepumpe und einem Sammelgefäß. Der Turm ist ein senkrechter Gußeisenzylinder, 4,7 m hoch, mit Austrittsrohr für das Gas an der Spitze. Er ist mit säurefesten Ziegeln gefüttert und mit Quarzbrocken gefüllt. Das Gas tritt unten ein; ein beständiger Strom Säure wird oben eingepumpt und geht am Boden heraus in das Kühlrohr. Dieses ist ein horizontales, mit Wasser gekühltes U-Rohr, versehen mit einem Überlaufrohr, das zur Pumpe und dem Sammler führt. Die zur Speisung des Turmes verwendete Säure hat eine Temperatur von 79° und einen Gehalt von 99,5 Proz. H_2SO_4; die am Boden austretende Säure wird durch einen konstanten dünnen Strom von 75 proz. Säure verdünnt, gerade vor dem Eintritt in den Kühler. Der Behälter für diese schwache Säure, der Mischer und der Behälter für starke Säure sind hoch genug aufgestellt, um die Säuren durch freien Fall einfließen zu lassen. Der Mischer ist ein Bleitopf mit Bleischlangen für Kühlwasser und einem Mischrohre, in dem starke Säure und Wasser zusammentreffen.

Das Produkt geht durch ein Meßgefäß und dann in die Salpetersäurefabrik, wo es im Winter mit 2 Proz. Salpetersäure vermischt wird, um eine Kristallisation zu verhindern. Es wird sämtlich mit 99,5 Proz. H_2SO_4 abgeliefert, aber zur Salpetersäurefabrikation wird ein Teil auf 94 Proz. verdünnt.

Die Kontaktsubstanz wird durch Gegenwart von Arsenwasserstoff gestört, der als „Kontaktgift“ wirkt. Man kann dies zum Teil durch Erhöhung der Temperatur der Gase vor Eintritt in den Umwandlungsapparat vermeiden, weshalb kaum zwei Fabriken mit derselben Eintrittstemperatur arbeiten. Auch kann man die katalytische Wirkung von „vergifteter“ Kontaktmasse dadurch verbessern, daß man sie mit Königswasser bespritzt und das Arsen durch Erhitzen im Konverter oder einem besonderen Ofen austreibt. Ein anderer in Betracht kommender Faktor ist der Gehalt der Gase an SO_2. Im Falle von Pyritgasen verwendet man sie meist mit einem Eintrittsgehalt von nicht über $5^1/_2$ Proz. SO_2, aber bei „vergifteter“ Kontaktmasse muß man verdünnteres Gas anwenden.

Im vorliegenden Falle, wo man mit Rohschwefel von Louisiana arbeitet, haben sich im Verlauf von 18 Monaten keine Anzeichen einer „Vergiftung“ eingestellt, und der Umwandlungsapparat ist noch nicht geöffnet worden. Die Eintrittstemperatur des Gases wird stets auf 380° gehalten; die Umwandlung beträgt regelmäßig 95 bis $95^1/_2$ Proz. Der Verbrauch an Kohlen ist durchschnittlich 21,8 Tle. auf 100 Tle. erzeugtes SO_3. Das Gas tritt mit 6,5 bis 7 Proz. SO_2 ein. Im Verlauf von sechs Monaten ist die Durchschnittserzeugung etwas über 6 t Säure pro Tag gewesen, mit einem Ausbringen von 93,36 Proz. auf den beschickten Rohschwefel; im Maximum kann der Apparat 8 t, mit einem Ausbringen von 90 Proz., verarbeiten. Gegenüber der Verwendung von Pyrit zeigt sich eine Verringerung der Gestehungskosten um fast zwei Dollar pro Tonne 98 proz. Säure, infolge der Verringerung von Verlusten durch Stillstellung für Reparaturen, von vermehrter Ausbeute, und verringerten Kosten für Kohlen und Reparaturen.

Neuere Vorschläge zur Verbesserung der Fabrikation von Schwefeltrioxyd.

An dieser Stelle führen wir nur solche Verfahren an, die nicht schon bei früheren Beschreibungen verschiedener Verfahren zur Fabrikation von Schwefeltrioxyd erwähnt worden sind.

I. Reinigung oder besondere Vorbereitung der Kiesofengase für die Fabrikation von Schwefeltrioxyd.

Raynand und Pierron (Engl. Pat. 16253, 15. Februar 1900) wollen diese Reinigung dadurch erzielen, daß sie die Gase zuerst verdichten und sie sich dann wieder ausdehnen lassen. Sie nehmen die Verdichtung der Gase am liebsten durch Absorption in Kieselgur vor, die spätere Ausdehnung durch Steigerung der Temperatur nach einiger Zeit. Dabei sollen die Verunreinigungen in dem porösen Material zurückbleiben, das man von Zeit zu Zeit erneuern muß.

H. A. Frasch (Amer. Pat. 715778, vom 16. Dezember 1902) wäscht und kühlt Pyritröstgase und komprimiert sie in Berührung mit einer bei gewöhnlichem Druck gesättigten Lösung von schwefliger Säure. Dann wäscht er unter Druck mit frischem Wasser, läßt die übersättigte Lösung von SO_2 auf gewöhnlichen Druck zurückgehen und benutzt das hierbei entweichende reine SO_2. Die zurückbleibende Lösung wird gekocht und das entweichende SO_2 in den Absorptionsapparat zurückgeführt.

H. Howard (Amer. Pat. 801318) kühlt die Gase behufs ihrer Reinigung von Wasserdampf ab und erhitzt sie von neuem mittels U-Röhren, die in einer besonderen Kammer aufgestellt sind, ehe sie in den Kontaktapparat eintreten. Nach seinem Amer. Pat. 1028880 soll man die durch Abkühlung erfolgte Abscheidung des Wassers erforderlichenfalls durch Trocknen der Gase mittels Schwefelsäure in Rieseltürmen ergänzen.

Th. Meyer[1]) bespricht ausführlich die Verfahren zur Filtration der Gase, um sie von Staubteilchen und von Schwefelsäure in Form von Nebel usw. zu befreien. Er beschreibt dann ein von ihm selbst konstruiertes Filter, in dem eine Anzahl Lagen von Kies und Sand von verschiedenen Feinheitsgraden verwendet wird. Dieses empfiehlt er nicht nur für die Anhydridfabrikation, sondern insbesondere auch für Austrittsgase von der Fabrikation aller Säuren. Es wird von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg hergestellt.

Messel (Engl. Pat. 22672, 1909; D. R.-P. Nr. 226331; Amer. Pat. 1078937) will das Ausbringen an SO_3 oder H_2SO_4 dadurch vermehren, daß er die SO_3 und H_2SO_4 enthaltenden Gase über gekörnten Gaskoks leitet, der auf einer Temperatur von etwa 425° erhalten wird, wodurch das SO_3 zu SO_2 reduziert wird und die die Kontaktgifte umschließenden Nebel zerstört werden. Ganz dasselbe Verfahren ist in dem Franz. Pat. 414387 der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben, wonach man das schon vorhandene SO_3 aus den Gasen durch Reduktion zu SO_2 durch Erhitzung mit Koks

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1313 ff.

oder anderen reduzierenden Substanzen auf etwa 425° entfernen soll. Die Entfernung des schon vorhandenen SO_3 aus den Röstgasen verstärkt die katalytische Bildung von neuem SO_3 und erleichtert die Reinigung der Gase, indem der aus dem SO_3 entstehende Nebel von H_2SO_4 die Kontaktgifte umhüllt.

Hegeler und Heinz (Amer. Pat. 931 868) mischen die Kiesofengase mit einem Teile der bei der Arbeit erhaltenen und schon mindestens auf den Siedepunkt der Waschflüssigkeit abgekühlten Gase; das Gemisch geht dann durch einen mit verdünnter Schwefelsäure gespeisten Wäscher, darauf durch einen Kühler, einen Trockenapparat, einen Vorwärmer und in den Kontaktapparat. Das zur Mischung mit den Kiesofengasen bestimmte Gas wird durch einen Ventilator hinter dem Kühler abgesogen.

Rahtjen (D. R.-P. Nr. 226 107) mischt mit den Kiesofengasen ammoniakhaltige Gase (von der trockenen Destillation organischer Substanzen) und behandelt das Gemisch in gewöhnlicher Art zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak, wobei SO_2 in einem Zustande von solcher Reinheit zurückbleibt, wie sie für die Darstellung von SO_3 durch das Kontaktverfahren erforderlich ist.

Blackmore (Amer. Pat. 769 585) führt während der Reaktion zwischen SO_2 und O frische Mengen des Gasgemisches ein, um Überhitzung zu vermeiden.

Um die Röstgase zur Fabrikation von Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren zu reinigen, unterwirft Erwin Möller (D. R.-P. Nr. 270 757) die Gase zwecks Entfernung der die Übersättigung hemmenden Stoffe einer Vorreinigung mittels elektrischer Entladung, Waschung u. dgl. und erzeugt darauf in ihnen mittels thermodynamischer Zustandsänderungen des Hilfsbestandteiles oder mittels Einführung mehrerer aufeinander reagierenden Hilfsbestandteile eine bis zur Nebelbildung gesteigerte Übersättigung. Dieser Nebel wird durch elektrische Behandlung, Zentrifugierung oder dergleichen aus den Gasen ausgeschieden. Behufs dieser Übersättigung führt man dem Gase stufenweise wiederholt Wasserdampf und Schwefeltrioxyd zu. Das zu reinigende Gas kann man stufenweise abwechselnd durch eine Übersättigungsstelle für den gasförmigen Nebelbildner und eine Niederschlagsstelle für den gebildeten Nebel im aufsteigenden Gleichstrom führen.

Zur Abscheidung der Feuchtigkeit aus Brenngasen, insbesondere der Röstgase von Pyrit und Pyrrotit für die Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren schaltet man nach Herreshoff und der General Chemical Company, New York (Amer. Pat. 940 945 und 1 113 437) in die Leitung der Röstgase eine Kühlvorrichtung an der Stelle ein, wo die Gase nach der Behandlung im Scrubber mit 40 grädiger Schwefelsäure eine Temperatur von 90 bis 95° haben. Die Kühlanlage ist so eingerichtet, daß sie die Gastemperatur auf etwa 38° herabdrückt. Die sich niederschlagende Kondensflüssigkeit wird immer sofort entfernt.

Fr. Curtius u. Co. (D. R.-P., Anmeldung C, Nr. 23027) reinigen die Röstgase für Anhydridfabrikation durch Waschen in einem Turme, wobei die Temperatur so geregelt wird, daß genügend Wasser verdampft, um die Verunreinigungen zu lösen oder zu suspendieren. Die mit Dampf beladenen Gase kommen auf ein Trockenfilter, gefüllt mit Zylindern, Rhomboedern, oder Koks, Kies, Schlacken usw., oder auch ganz leer, ohne Berieselung.

Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt a. M. (Franz. Pat. 456524), filtriert die Gase durch ein Material, das durch allmähliches Erhitzen von Baumwolle u. dgl. in geschlossenen Gefäßen auf 300 bis 350° gewonnen wird.

Reinigung der Ofengase von Arsen.

Die Entfernung des Arsens aus den Kiesofengasen, in denen es in Gestalt von Arsentrioxyd, As_2O_3, enthalten ist, findet ohnehin in allen Verfahren zur Reinigung jener Gase statt, die im 4. Kapitel S. 597 ff. und oben S. 1385 ff. beschrieben sind, aber nicht vollständig. Die vollständige, oder doch nahezu vollständige Entfernung des Arsens ist natürlich schon für die Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure von Vorteil, aber nach vielen Erfindern ganz wesentlich für die Fabrikation von Schwefeltrioxyd (vgl. u. a. S. 1301, 1313, 1318).

Wir werden nunmehr die verschiedenen Vorschläge zur vollständigen Entfernung des Arsens aus den Kiesofengasen beschreiben, soweit sie nicht an früheren Stellen in Verbindung mit Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxyd beschrieben worden sind.

G. C. Stone (Amer. Pat. 711187 und 711188, vom 14. Oktober 1902) entfernt die Arsendämpfe aus den Gasen, indem er diese auf eine Temperatur abkühlt, bei der das Arsen sich niederschlägt, und dieses (As_2O_3) dabei in einem Körper aus Filtriermaterial auffängt. Später erhitzt man diesen Körper zur Austreibung des Arsens, das man kondensiert.

Projahn (D. R.-P. Nr. 221487) führt die Kiesofengase durch poröses trockenes Aluminiumsulfat, erhalten durch Erhitzung von wasserhaltigem Aluminiumsulfat, wodurch fast alles in den Gasen enthaltene Arsen zurückgehalten wird (vgl. oben S. 598).

Duron und Hartmann (Engl. Pat. 9869, 1910; Franz. Pat. 415658) filtrieren die Kiesofengase zuerst durch eine Schicht von Ferrisulfat oder dergleichen, um die gröbsten Verunreinigungen und das meiste Arsen zu entfernen und behandeln sie dann in einer Reihe von Kammern mit einem Sprühregen von Schwefelsäure. Die auf diese Art auf 100 bis 150° abgekühlten Gase streichen durch einen mit Wasser berieselten Turm, dann durch mit Quarz oder Koks gefüllte Filter und dann durch einen Apparat zur Wiedererhitzung, worauf sie in den Bleikammern oder im Kontaktverfahren ausgenutzt werden. Im ersten Stadium dieses Prozesses werden die Gase angereichert durch das Schwefeldioxyd, das bei der Zersetzung des aus dem Ferrisulfat entstehenden SO_3 entsteht; das hierbei entstandene und durch die Gase fortgeführte Fe_2O_3 wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in Ferrisulfat zurückverwandelt.

Nach dem Amer. Pat. 989801 von Reese und der Du Pont de Nemours Powder Co. werden die für den Kontaktprozeß schädlichen Verunreinigungen der Kiesofengase, wie Arsen-, Blei-, Chlor- und Fluorverbindungen, wie auch die Schwefelsäurenebel, vollständig zurückgehalten, wenn man die (vorher vom Flugstaub befreiten, gekühlten, gewaschenen und getrockneten) Gase durch ein mit trockenem CaO oder $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ oder Dolomit beschicktes, unter 54° erhaltenes Filter streichen läßt. In diesem Falle wird das SO_2 nicht durch den Kalk zurückgehalten und es findet keine Bildung von Sulfit oder Bisulfit statt.

Lihme (Amer. Pat. 1103522, übertragen an die Grasselli Chemical Company in Cleveland) filtriert die Kiesofengase und bringt sie bei 70 bis 90° (jedenfalls nicht über 100°) in Berührung mit Metalloxyden, z. B. Eisenoxyden, welche Arsenwasserstoff u. dgl. absorbieren können. Nach nochmaliger Filtration und erforderlichenfalls Trocknung kann man die Gase der katalytischen Wirkung von Platin aussetzen.

II. Regulierung der Temperatur und besondere Formen von Kontaktapparaten.

Remmert spricht in einem deutschen Patente (Nr. 59556 von 1890) den allgemeinen Satz aus, daß bei der Leitung eines heißen Gasstromes zur Umwandlung desselben über feste Körper, falls die chemische Reaktion Wärme entwickelt, sich senkrecht zur Richtung des Gasstromes Schichten von verschiedener Temperatur bilden, und erwähnt dabei auch als einen Einzelfall die Darstellung von SO_3 aus SO_2 und O durch das Kontaktverfahren. Die freiwerdende Wärme bringt die zunächstliegende Schicht des Kontaktmaterials auf die erforderliche höhere Temperatur, infolge wovon man die Gase von vornherein mit einer weniger hohen Temperatur einführen kann. Der Gasstrom kühlt dann die heißen Schichten ab, erhält selbst eine höhere Temperatur und bewirkt dadurch eine chemische Reaktion bei Berührung mit den später folgenden Schichten des Füllmaterials. Dadurch wird die intensivste Reaktion für die betreffende Umwandlung durch den ganzen Apparat hindurch verlegt, bis die letzten Schichten des Füllmaterials erreicht sind. Hat sich an dieser Stelle der Gasstrom schließlich noch höher erhitzt und kann nun diese Temperatur nicht an weiteres Füllmaterial abgeben, so wird im Inneren des Apparates die Temperatur nicht höher als die des eintretenden Gasstromes sein, also die chemische Reaktion nachlassen. Dies hat man bisher durch höhere Erhitzung der Eintrittsgase wieder gut gemacht. Vorteilhafter aber ist es, die Richtung des Gasstromes umzukehren, sobald am Ende des Apparates die Füllmasse die höchste Temperatur erreicht. Dann verläuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ebenso günstig wie vorher, die Erhitzungsapparate behalten eine gleichmäßigere Temperatur und es wird an Brennmaterial erspart.

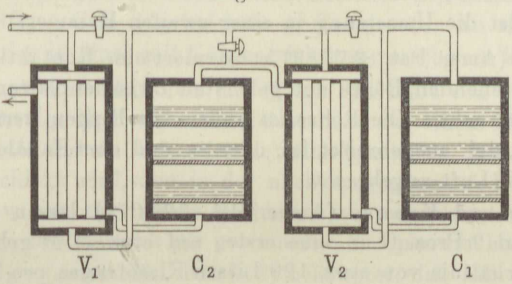
Raynaud und Pierron (Engl. Pat. 16254, 1900) wollen die katalytische Wirkung auf einem der folgenden Wege verbessern. 1. Man hält die Temperatur gleichförmig, aber wendet erst eine an Platin arme, dann eine daran reiche und dann wieder eine arme Kontaktwirkung an. 2. Die Kontaktsubstanz bleibt die gleiche, aber die Temperatur ist zuerst niedriger, dann höher, dann wieder niedriger. Während der ersten Phase beginnt die Vereinigung von SO_2 und O, während der zweiten wird sie vollendet; da aber wieder etwas Dissoziation von SO_3 eintritt, so wird diese in der dritten Phase wieder aufgehoben.

Babatz (Engl. Pat. 1216, 1900) erwärmt die gereinigten Kiesofengase mittels der nicht gereinigten Gase auf ihrem Wege nach dem Reinigungsapparate. Die auf diesem Wege nutzbar zu machende Wärme sollte mehr als genügen, um die gereinigten Gase auf solche Temperatur zu bringen, daß eine weitere Heizung des Kontaktapparates unnötig wird (vgl. oben die früher genommenen Patente der Badischen und der Höchster Fabrik).

Daub und Deuther (Engl. Pat. 9536 von 1902) wollen die Überhitzung der Kontaktsubstanz durch die Reaktionswärme in folgender Art verhüten. Der Apparat besteht aus abwechselnd angeordneten Heiz- und Kontaktkammern; die ersteren sind mit unabhängigen Vorrichtungen zur Erhitzung oder Abkühlung der Gase versehen, und die letzteren mit einem Durchlaß für das gesamte durch die Kontaktmasse streichende Gas, in der Art, daß die Gase und die Kontaktmasse die Temperatur in der Kammer wechselseitig ausgleichen und unterhalten, und eine lokale Überhitzung vermieden wird.

Wenmaekers (Engl. Pat. 19902, 1901) beschreibt einen Apparat, in dem die Kiesofengase zuerst abgekühlt, dann mechanisch trocken gereinigt, dann mit Dampf behandelt und schließlich durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet werden, worauf sie in den Kontaktapparat kommen. Die aus diesem

Fig. 542.



austretenden Gase dienen zur Vorwärmung der eintretenden Gase. Nachdem das Anhydrid durch Absorption entfernt ist, kommen die Gase wieder in die Dampfkolonne zurück, um wieder in den Prozeß einzutreten.

G. C. Stone (Amer. Pat. 711186) beschreibt einen Kontaktapparat, in dem die Kontaktsubstanz in voneinander unabhängigen Schichten so angeordnet ist, daß man die unwirksam gewordenen Schichten leicht erneuern kann.

P. Naef hat eine größere Anzahl von Patenten genommen, die sich auf die Behandlung fester Substanzen mit Gasen beziehen, in der Art, daß das heiße Gas durch die feste Substanz geführt, wieder entfernt, seine Temperatur wieder reguliert und das Gas von neuem durch die feste Substanz geführt wird, so daß mehrere Gasströme gleichzeitig hindurchgehen. In einem dieser Patente (Engl. Pat. 23415 C, 1899) wird auch die Oxydation von HCl und SO_2 durch Luft erwähnt. Weitere englische Patente folgen 1900: Nr. 18188 mit 134 Ansprüchen und Nr. 18191 mit 154 Ansprüchen; dann Nr. 14977 von 1901.

Herreshoff (Amer. Pat. 719332 und 719333) zieht die Gase nach teilweiser Umwandlung von SO_2 und SO_3 ab, kühlt sie durch Wärmeaustausch mit Eintrittsgasen ab und läßt sie wieder in den Kontaktapparat zurückgehen, wofür er besonders konstruierte Apparate beschreibt, wie sie in Fig. 542 gezeigt sind. Quincke nennt dies einen auseinanderzogenen Knietschschen Kontaktapparat. Einzelheiten sind beschrieben in den folgenden amerikanischen Patenten von Herreshoff: Nr. 722981, 737625, 723595, 737233, 737626 (alle von 1903); 940595 und 940596 (1909); 955067 und 969868 (1910).

Sein System wird von der General Chemical Company ausgeführt (s. oben S. 1381).

Sébillot (D. R.-P. Nr. 109484, Engl. Pat. 6824, 1903) will Schwefelsäure (nicht Anhydrid) in der Art machen, daß Schwefelerze, mit Brennstoff gemengt, unter Einblasen von Luft in einem Schachtofen geröstet und dann in eine folgendermaßen eingerichtete Kontaktkammer geleitet werden. Die Kammer enthält auf einem durchlöcherten Doppelboden Bimssteinstücke, deren Zwischenräume mit losem Asbest ausgefüllt sind, und darüber eine Anzahl gelochter Tonplatten, auf denen Asbest und Platinschwamm ausgebreitet sind. Die Röstgase, gemischt mit Dampf und einer regulierten Menge von Luft, streichen in dieser Kammer von oben nach unten, und die gebildete Schwefelsäure wird am Boden durch mit Wasser gekühlte Röhren kondensiert. (Das deutsche Patent wurde fallen gelassen.)

Ferguson (Engl. Pat. 6824, 1903; Amer. Pat. 723595 und 723596, vom 24. März 1903) führt nach einer ersten Kontaktkammer frische Luft ein und vollendet die Umsetzung in einer zweiten Kammer.

Derselbe (Amer. Pat. 857389) konstruiert eine Kontaktkammer in Form einer langen, stehenden Röhre mit gelochten Zwischenplatten, auf denen die Kontaktsubstanz ruht. Die Röhre ist außen mit Rippen versehen, zwischen denen Asbest u. dgl. ausgebreitet ist, oder es sind dort Kanäle für den Durchgang von heißer Luft angebracht.

Le Blanc und Krauss (Amer. Pat. 726076) lassen Gase mit etwa 7 Proz. SO_2 und 9 Proz. O in eine erste, auf etwa 500° gehaltene Kontaktkammer im Verhältnis von etwa 120 Litern Kiesofengas pro Minute auf 1 kg Platinasbest, und dann mit derselben Geschwindigkeit durch eine zweite, auf etwa 400° gehaltene Kammer streichen.

Hilbert und die Bayerische A.-G. Heufeld (D. R.-P. Nr. 179588) stellen den Kontaktofen unter die Kiesbrenner, so daß die Gase im Gegenstrom zu den heißen Kiesabbränden aufsteigen (s. unten S. 1398).

Blackmore (Engl. Pat. 27907, von 1904) will eine schädliche Temperatursteigerung bei der Verbindung von SO_2 und O dadurch vermeiden, daß die Wärme durch die gleichzeitige Bildung einer dabei Wärme absorbierenden Substanz aufgenommen wird. Seine Patentbeschreibung umfaßt 41 Ansprüche, und wir müssen auf das Original verweisen. Zu demselben Zwecke macht der Erfinder auch Gebrauch von Stickoxyden zur Übertragung von O auf SO_2; vgl. seine Amer. Pat. 778099 und 828268 und 769585 (S. 1386).

Thompson (Engl. Pat. 12419, 1903; eine Mitteilung von G. Wischin) erhält gleichförmige Temperaturen durch Verwendung von zwei Kontakträumen. Der erste derselben ist ringförmig und von außen durch Luft gekühlt, und hier wird das meiste SO_3 gebildet; dann gehen die Gase in den zweiten Raum innerhalb des ersteren, mit oder ohne einen Zwischenraum, der dadurch vor Abkühlung geschützt ist. Eine äußere Wärmequelle wird nicht gebraucht; nur müssen die Gase noch im heißen Zustande eintreten.

Babatz-Rheingöntheim (D. R.-P., Anm. R, Nr. 43062) bringt zwischen zwei Kontaktkammern einen Kühlraum an. Die Kühlung erfolgt durch in Röhren eintretende Luft.

Sébillot und Mauclaire (Engl. Pat. 2192 von 1909; Franz. Pat. 386672) verwenden sehr verdünnte Röstofengase, die oben in eine Kammer aus feuerfesten Steinen eintreten, welche mit gelochten, mit Asbest bedeckten Einsätzen versehen ist, auf denen das Kontaktmaterial (Eisenoxyd u. dgl.) ruht.

M. Neumann (D. R.-P. Nr. 187077) will den Gasstrom sofort gleichförmig durch den Kontaktapparat ausbreiten, in dem sonst nach seiner Meinung nur ein Drittel der Kontaktmasse volle Wirkung ausübt; bei seiner neuen Anordnung liefere ein ursprünglich für 6 t gebauter Apparat 18 t SO_3. Zu diesem Zwecke bringt er im Zentrum jeder Schicht rings um die Achse eine gewisse Menge der feinst verteilten Kontaktsubstanz an, die den Gasen den größten Widerstand bietet; dann folgt konzentrisch eine Schicht aus gröberem, weniger dicht liegendem Material usf., das gröbste am Umfange. Dies wird bewirkt durch Anbringung von konzentrischen Eisenblechzylindern, unten und oben offen, auf den Tragsieben. Durch das Zentrum geht ein Kühlrohr, in das Kühlluft unten ein- und aus dem sie oben austritt, ohne sich mit den Gasen zu mischen.

Kauffmann (Engl. Pat. 7074 von 1904) läßt den ersten Teil der Umwandlung von $SO_2 + O$ in SO_3 bei höherer Temperatur als den zweiten Teil vor sich gehen, der in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Kammer eintritt.

Die Nordyke and Marmon Co. (Engl. Pat. 1204 von 1906) beschreibt eine schraubenförmige Kontaktkammer, bestehend aus einem Metall der Platingruppe, durch die die zu behandelnde Flüssigkeit bei jedem gewünschten Druck durchgeschickt wird, und in der nach vorgegangener Erhitzung sowohl endothermische wie exothermische Verbindungen entstehen, die zum Wärmeaustausch dienen und dadurch die gewünschte Temperatur aufrecht erhalten.

Mc Fetridge (Amer. Pat. 988640) behauptet, daß man 30 bis 40 Proz. des Schwefelgehaltes von Pyrit direkt bei der Abröstung in SO_3 umwandeln könne, wenn man das fein gemahlene Erz mittels eines regulierbaren Luftstromes in einen auf 700 bis 800° erhitzten rotierenden, röhrenförmigen Kiesbrenner einbläst. Das dabei entstandene SO_2 soll alsdann durch die Kontaktwirkung des gleichzeitig entstandenen feinzerteilten Eisenoxyds in SO_3 übergeführt werden, was in einer mit vielen Absatzplatten für das mitgeführte Eisenoxyd ausgestatteten Staubkammer noch erhöht wird.

E. W. Andersen (D. R.-P. Nr. 277222) stellt in Gefäßen für Kontaktreaktionen die Wandung, Rührer, Verteilungsflächen usw. aus einem die betreffenden Kontakteigenschaften besitzenden Porenmetall her.

Lelarge (Engl. Pat. 18579, 1913) beschreibt einen Apparat für katalytische Reaktionen, bestehend aus Rohrspiralen von bestimmter Anordnung.

Eschellmann, Harmuth und die General Chemical Co. (Amer. Pat. 1030508, 1036473) geben der Kontaktkammer eine in allen Teilen leicht zugängliche Form und versehen sie mit einem einem Röhrenkühler ähnlichen Vorwärmer.

Grosvenor (Amer. Pat. 1036609 und 1036610) bewegt die Kontaktmasse im Gegenstrom zu dem Gasgemisch beweglich, die Kontaktkammer ist ein flacher Zylinder, der durch Zwischenwände in einen spiraligen Kanal verwandelt ist.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen (D. R.-P. Nr. 263287; Engl. Pat. 1994 von 1912; Franz. Pat. 453470) beschreiben eine Einrichtung zur katalytischen Behandlung von Gasgemischen, bestehend aus mehreren abwechselnd übereinander liegenden Kontakt- und Wärmeaustauschräumen, die unter sich in unmittelbarer Verbindung stehen. Die Gasleitung besitzt abschließbare Umleitungen nach den einzelnen Wärmeüberträgern, zum

Zwecke, die Gastemperatur der einzelnen Abteilungen durch Wärmeaustausch der zu- und abströmenden Gase zu regeln.

Wilhelmi (D. R.-P. Nr. 270062) setzt behufs leichten Auf- und Abmontierens, Neufüllens usw. auf eine ringförmig gestaltete Feuerung einen gleichfalls ringförmigen Kontaktbehälter und einen abnehmbaren, ihn mit Zwischenraum umgebenden Seitenteil und einen zum oberen Abschluß dienenden Deckelteil derart auf, daß die Heizgase frei in dem ringförmigen Zwischenraume aufsteigen, bzw. oben sich wenden und im inneren Heizraume zum Abzug herabfallen können.

R. Heinz versieht die Kontaktträger mit Erhöhungen oder Vertiefungen, um ihre wirksame Oberfläche zu erhöhen und die Geschwindigkeit der Gase durch Reibung zu verzögern.

Theodor Wolff (Amer. Pat. 1099530) beschreibt einen Apparat zur Behandlung von Gasen in Kontaktprozessen in Abstufung, bestehend aus einer größeren Anzahl wechselweise übereinander liegender Kontakt- und Wärmeaustauschabteilungen, die direkt miteinander in Verbindung stehen, einer Vorrichtung, durch welche eine Gasmischung der ersten Kontaktabteilung zugeführt wird, und einer Vorrichtung, durch die eine gewünschte Menge dieser Gasmischung durch die erwähnten Wärmeausgleichabteilungen vor Eintritt in die erste Kontaktabteilung geführt wird.

III. Verbesserungen in der Herstellung von Kontaktsubstanzen.

a) Platin usw.

Nach allerdings ziemlich unsicheren älteren Berechnungen kann unter günstigen Bedingungen 1 kg Platin in Form von Platinasbest etwa 600 bis 700 kg SO_2 in SO_3 in 24 Stunden umwandeln. Es ist bei dem hohen Preise des Platins begreiflich, wenn man bessere Resultate zu erzielen versucht hat.

Besonders wirksame Kontaktsubstanzen werden nach einem Patente von Cl. Winkler (D. R.-P. Nr. 4566 vom 21. Sept. 1878) aus Edelmetallen oder Metalloxyden in feinster Verteilung so dargestellt, daß damit eine indifferente Unterlage beinahe in derselben Weise imprägniert wird, wie eine Gespinstfaser im Färbebade ausgefärbt wird. Als Kontaktsubstanz dient am besten Platin, auch Iridium und Palladium; mit weniger gutem Erfolge die Oxyde des Eisens, Chroms, Mangans, Kobalts und Kupfers. Zur indifferenten Unterlage eignen sich fast alle lockeren porösen Körper, vor allem Asbest, aber auch Glaswolle, Bimsstein, Kieselgur, Ton und, sofern die Anwendung des Präparates keine höhere Temperatur erfordert, selbst organische Faserstoffe, wie Cellulose, Baumwolle, Schießbaumwolle, Schwämme usw. Um Asbest mit fein verteiltem Platin zu beladen, durchtränkt man ihn innig mit einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von Platinchlorid, der eine zur Reduktion des Platins ausreichende Menge von ameisensaurem Natron zugesetzt ist. Die durchgearbeitete, breiige Masse wird im Wasserbade eingetrocknet, wobei das Platin als Platinschwarz ausgeschieden wird und sich fest auf die Faser niederschlägt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die Salze, ohne Platin abzuspülen. Die Menge des niedergeschlagenen Platins hängt von der Konzentration der Platinchloridlösung ab; bei Asbest und Baumwolle läßt sich ein Platingehalt von mehr als 80 Proz. erreichen. — Metalloxyde zeigen nur bei höheren Temperaturen Kontaktwirkungen und

lassen sich deshalb nur auf feuerbeständige Körper übertragen, So kann man Asbest oder Bimsstein durch Tränken mit Merkuronitrat, dann mit Ammoniumchromat, jedesmaliges Trocknen und schließlich gelindes Glühen innig mit Chromoxyd imprägnieren. Durch Tränken mit einer Auflösung von Kupferkarbonat in Ammoniak und gelindes Glühen wird festhaftendes Kupferoxyd niedergeschlagen. Asbest, mit einer Lösung von Manganchlorür, Kobaltchlorür u. dgl. getränkt und dann getrocknet, darauf in erwärmte Chlorkalklösung oder ein anderes geeignetes Fällungsmittel eingetragen, wieder getrocknet, ausgewaschen und geglüht, wird mit den entsprechenden Metalloxyden innig imprägniert.

Die auf solche Weise imprägnierten Kontaktsubstanzen bewirken infolge ihrer gleichmäßigen Beschaffenheit und der großen Oberfläche, welche sie darbieten, bei höherer, zum Teil sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung von Gasen, wie z. B. die Verbindung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid, die Umwandlung des im Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffes in Schwefelwasserstoff, die Oxydation von Alkoholdämpfen usw.; sie finden demgemäß bei allen chemischen Prozessen vorteilhafte Anwendung, welche sich auf die Erscheinung der sogenannten Kontaktwirkung zurückführen lassen.

Die Darstellung von ganz besonders wirksamem Platinschwarz ist von Löw[1]) beschrieben worden. Schon Döbereiner hat gezeigt, daß der Grad der Wirksamkeit des Platinschwarz sehr von der Darstellungsmethode abhängig ist. Das mit Zink und Salzsäure dargestellte Schwarz ist weit weniger wirksam, als das mit alkalischer Traubenzuckerlösung gemachte, und dieses steht wiederum dem aus schwefelsaurem Platinoxyd durch Alkohol dargestellten nach. Das Verhältnis ist 1 : 1,8 : 2,6. Noch weit wirksamer aber ist folgendes Präparat, das mit 40- bis 45 proz. Formaldehyd dargestellt wird. 50 g Platinchlorid werden in ein wenig Wasser auf 50 bis 60 ccm aufgelöst und mit 70 ccm 40- bis 45 proz. Formaldehyd versetzt. Dazu setzt man ganz langsam und unter Abkühlung eine Lösung von 50 g Ätznatron in ebenso viel Wasser. Das meiste Metall scheidet sich sofort ab. Wenn man nach 12 Stunden den Niederschlag mittels einer Filterpumpe abfiltriert, so geht eine gelbe Lösung durch, welche beim Kochen ein wenig Metall abscheidet. Wenn aber der größte Teil der Salze (Chlornatrium und ameisensaures Natron) durch Auswaschen entfernt ist, so läuft eine tiefschwarze Lösung ab, indem etwas von dem schwarzen Schlamme in Lösung geht. Man unterbricht daher das Auswaschen, bis ein innerhalb des schwarzen Schlammes vor sich gehender Oxydationsprozeß zu Ende ist, worauf die Flüssigkeit farblos abläuft. Jener Prozeß besteht in der schnellen Aufnahme von Sauerstoff durch die auf dem Filter befindliche schwarze Masse; die Temperatur steigt auf 36 bis 40° und viele Gasblasen steigen unter knisterndem Geräusche, welches mehrere Stunden dauert, auf. Der feine Schlamm ist nun in eine lose, poröse Masse umgewandelt, die man auswäscht, bis jede Spur von Chloriden entfernt ist, worauf man sie auspreßt und über Schwefelsäure trocknet. Schon eine Spur Chlornatrium ist außerordentlich nachteilig für die Wirkung des Platinschwarz, indem sich dann ein Überzug von Platin-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 289.

chlorid bildet. Die schwarze Masse enthält augenscheinlich eine organische Platinverbindung, welche dann durch Oxydation zerstört wird.

Majert (D. R.-P. Nr. 134928) löst Platinchlorid in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton oder Essigäther, tränkt Asbest u. dgl. mit der Lösung und zündet an. Das Platin wird reduziert und bleibt in feinster Verteilung und fest anhaftend zurück. So kann man Platinasbest von sehr großer Wirksamkeit mit nur 2 Proz. Platingehalt erhalten.

Langhans (D. R.-P. Nr. 134738) verwendet die Doppelverbindungen des Methylsulfids und dessen Homologen mit Halogenverbindungen des Platins, gelöst in Bromoform.

Klaudy und Efrem (D. R.-P. Nr. 113705) verwenden wie gewöhnlich eine feuerfeste Unterlage mit einem Platinsalz und einer organischen reduzierenden Substanz, außerdem aber noch Flußsäure oder Kieselflußsäure. Sie beginnen damit, Meerschaum oder Ton mit Königswasser oder starker Schwefelsäure zu behandeln und die dadurch gebildeten Salze mit Wasser auszuwaschen. Dann setzen sie das Platinsalz und eine reduzierende Substanz, z. B. Zucker, mit oder ohne feinverteilten Kohlenstoff, zu, außerdem noch Flußsäure oder besser Kieselflußsäure, letztere, um eine harte poröse Masse zu bilden, welche auch besonders dadurch wirkt, daß sie die kleinsten Teile des Tones anätzt und dadurch die Oberfläche vergrößert. Der so geformte Brei wird geformt, getrocknet und gebrannt. Diese Massen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur als Katalysatoren (insbesondere zur Zündung von Gasflammen) und sind viel härter und dauerhafter als Platinasbest u. dgl. [Vielleicht tritt hier eine größere Oberflächenbildung des Trägers durch Anätzung desselben ein.]

Neuendorf (D. R.-P. Nr. 127846) verwendet als Träger des Platins die Sulfate von Baryum, Strontium oder Calcium, die man in der Art künstlich herstellt, daß man z. B. Chlorbaryumlösung zur Trockne eindampft, die entstehenden trocknen, porösen Salzkrusten mit Platinchlorid tränkt, trocknet und bei hoher Hitze durch Strom von SO_2, Wasserdampf und Luft oder durch Dämpfe von H_2SO_4 in Baryumsulfat umwandelt. Noch zweckmäßiger ist (wegen Abfalls usw.) die Tränkung mit der Platinlösung erst nach der Umwandlung in Sulfat vorzunehmen. Die so erhaltenen Kontaktsubstanzen sollen größere Wirksamkeit und Unveränderlichkeit im Betriebe und Druckfestigkeit vereinigen.

Carey, Heslop und United Alkali Co. (Engl. Pat. 10351, 1902) verwenden als Kontaktsubstanz Platin, das auf anorganischen Salzen, insbesondere Natriumsulfat, niedergeschlagen ist und angeblich durch die in den Gasen enthaltenen Säuren oder durch Wasser nicht schädlich beeinflußt wird.

Porter (U. S. Pat. 612614) beschreibt, in erster Linie zur Verwendung als Gaszündmassen, Mischungen von katalytischem Metall mit unschmelzbaren Metalloxyden, wie Tonerde u. dgl., hergestellt in folgender Weise. Eine Lösung von 1 Tl. Platinchlorid und 3 Tln. Aluminiumchloridhydrat wird zum Tränken von Baumwolle, Holzstoff oder anderem verbrennlichen Material verwendet und das Ganze an der Luft erhitzt, wobei die Unterlage verbrennt und ein inniges Gemenge von metallischem Platin und Tonerde in sehr poröser Form zurückbleibt. Die organische Substanz bewirkt die Reduktion des Platins bei niedriger Temperatur, und die Tonerde verhindert ein Zusammenbacken des Platinmohrs. Am besten ist es, wenn auf je 1 Tl. Pt 2 bis

6 Tle. Al kommen. Man kann auch Oxyde von Zirkon, Cer, Magnesium usw., und statt Platin andere katalytische Metalle anwenden.

Goldenberg, Geromont & Co. (D. R.-P. Nr. 119279) stellen Kontaktkörper aus nicht porösen, gesinterten Materialien in Form von Kugeln, Zylindern oder Platten her, auf denen eine dünne poröse Tonschicht durch Einbrennen befestigt worden ist. Beide Materialien müssen feuer- und säurebeständig sein. Man tränkt diese Körper mit Platinlösung, welche nur in die poröse Oberfläche eindringt, aber den gesinterten Kern freiläßt, so daß das Platin durch die zwischen den Körpern zirkulierenden Gase, welche durch den dünnen Überzug diffundieren, vollständig ausgenutzt wird.

Saubermann (D. R.-P. Nr. 125988) verteilt Asbest in feine parallele Fasern, die dann zu Geweben versponnen werden (besonders für Glühstrümpfe).

Schick (Amer. Pat. 971149) reduziert Platin aus Lösungen desselben auf Oberflächen von Quarz oder Porzellan und fixiert es durch Erhitzung auf 1400° bis zur Erweichung.

Olga Niedenführ (D. R.-P. Nr. 225705) schlägt Platin auf einem hohlen Metallkörper nieder, entweder elektrisch oder chemisch, inwendig oder auswendig oder auf beiden Seiten. Der Metallkörper wird am besten aus Gußeisen hergestellt, aber auch Kupfer, Zinn oder Aluminium können verwendet werden. Derartige Metallkörper dienen besser als solche aus Ton, Porzellan oder Asbest, weil infolge ihrer guten Wärmeleitung die Reaktionswärme leichter auf gleichmäßiger Temperatur erhalten werden kann.

Neumann (D. R.-P. Nr. 188503) verwendet einigermaßen dichte Träger, z. B. solche, die man durch Behandlung mit Wasserglas, gefolgt von Fluorwasserstoffsäure, oder mit Chlorbaryum und darauf mit Schwefelsäure erhält. Diese werden zuerst mit einer reduzierenden Lösung und dann bei höherer Temperatur mit einer alkalischen Platinchloridlösung behandelt, die sofort zu metallischem Platin reduziert wird, das auf einer großen Oberfläche ausgebreitet ist. Sein D. R.-P. Nr. 218725 schreibt vor, die Porosität der Unterlage dadurch aufzuheben, daß man darin einen Niederschlag hervorbringt, ehe man den Platinisierungsprozeß vornimmt.

Nach Messel[1]) verliert man bei dem Kontaktverfahren 1 grain (= 0,0648 g) Platin pro Tonne des erzeugten H_2SO_4. Der Verlust kann nur auf mechanischem Wege erfolgen, und läßt sich in den Tropfröhren nachweisen, obwohl man in den Gasen das Platin bei der enormen Verdünnung nicht entdecken kann.

A. de Montlaur (D. R.-P. Nr. 267868) beschreibt Kontaktkörper für chemisch-katalytische Zwecke, bestehend aus Glimmer in Blatt-, Band- oder Plattenform, der mit einem auf chemischem Wege erzeugten glänzenden und fest anhaftenden Überzug von Edelmetallen, z. B. Platin, Gold, Silber usw., versehen ist. Man benutzt dazu die Verbindungen dieser Metalle mit Thiosulfat, wie sie in der Porzellanmalerei als Glanzplatin usw. verwendet werden, aus denen man sie durch Hitze (bis zur Rotglut) ausfällt, oder durch Reduktion in der Rotglut von Platintetrachlorid, Goldsesquisulfid usw., die man vorher in ätherischen Ölen, insbesondere dem Öl der blauen Kamille, aufgelöst hat. Der Lösung von Platintetrachlorid kann man alkalisches Chlorplatinat-Platinchlorür zusetzen, was beim Erhitzen einen durch Ausscheidung von ein wenig Platinschwamm verbesserten Niederschlag ergibt.

---

[1]) Chem. Trade Journ. 1912, **51**, 237.

Die Grasselli Chemical Co. in Cleveland (Amer. Pat. 1103522) läßt SO_2 und O enthaltende Gase bei einer Temperatur von 70 bis 90° über Eisenoxyd streichen, um Arsenwasserstoff zurückzuhalten, und unterwirft sie dann der katalytischen Wirkung von Platin.

Wiedergewinnung des Platins aus gebrauchten Kontaktmassen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 148196) behandelt solche Massen mit trockenem SO_2 bei der Temperatur des Kontaktprozesses. Das SO_2 wird entweder in reinem Zustande oder in dem von an SO_2 reichen und an O armen Röstgasen, ohne Einführung fremder Substanzen verwendet. Hierdurch wird der durch die Aufnahme von Arsen in der Kontaktmasse entstandene Schaden aufgehoben.

Die Farbenfabriken Elberfeld gewinnen das Platin quantitativ aus gebrauchtem Platinasbest durch Behandlung desselben mit einem Gemische von feuchtem Chlor und HCl, Auslaugung des Platinchlorids, Niederschlagung als Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid und Reduktion durch ameisensaures Natron.

Kelsey, Depue und die New Jersey Zinc Co. (Amer. Pat. 1047236) regenerieren unbrauchbar gewordene Platinkontaktmasse dadurch, daß sie eine Mischung von Salpetersäure- und Salzsäuredampf bei 425 bis 550° auf Kontaktmaterial einwirken lassen.

b) Eisenoxyd (und ähnliche Oxyde).

Wie wir gesehen haben (S. 1259 f.) ist Eisenoxyd schon seit langem als ein katalytisch wirkender Körper erkannt worden, der die Vereinigung von SO_2 und O und SO_3 bewirken kann, und sind Versuche zur Verwertung dieser Eigenschaft auch im großen, jedoch erfolglos, schon früher vorgenommen worden. Ferner haben wir gesehen (S. 607 ff.), daß auf der anderen Seite Schwefeltrioxyd als regelmäßiger Bestandteil der gewöhnlichen Kiesofengase erkannt worden ist, und daß man selbst vorgeschlagen hat, dieses SO_3 als solches ohne weitere Umsetzung zu gewinnen (S. 610). Die Theorie dieses Gegenstandes ist oben S. 1260 erörtert worden.

Ich selbst hatte zur Aufklärung dieses Gegenstandes durch die in den Berl. Ber. 1878, **10**, 1824 und in der Chem.-Ztg. 1883, S. 29 gemachten Veröffentlichungen beigetragen, worin ich zeigte, daß man die Menge des SO_3 im Röstgase ganz bedeutend vermehren kann, wenn man das Gas durch eine Schicht von rotglühendem Kiesabbrand, d. i. Eisenoxyd, leitet. Ich kam damals bis auf eine Umwandlung von 18 Proz. des SO_2 in SO_3, verfolgte aber diesen Gegenstand nicht weiter, weil die von mir ausgesprochene Absicht erreicht war, nämlich den in den Kiesöfen sich abspielenden Vorgang zu studieren und die Bildung von SO_3 bei diesem Vorgange aufzuklären. Ich kam damals nicht auf den Gedanken, daß man vielleicht durch Verlängerung der Wirkung dahin kommen könne, ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid im fabrikmäßigen Maßstabe ausarbeiten zu können. Dies war vielleicht eine Schädigung meiner Privatinteressen; aber ich verdiene gewiß nicht den von dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim im D. R.-P. Nr. 107995 gegen mich erhobenen Vorwurf, wonach ich erklärt haben solle, daß meine Versuche meiner Meinung nach die Frage

über die Verwendbarkeit der Reaktion für den Großbetrieb definitiv erledigt hätten, und wonach ich mithin die chemische Welt irre geführt haben solle. Wie ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 80 nachgewiesen habe, ist das in jenem Patent aus meinen Arbeiten gegebene Zitat unrichtig; ich hatte die von mir damals gar nicht gestellte Frage, wie weit man durch Benutzung der Kontaktwirkung des Eisenoxyds in der Umwandlung von SO_2 zu SO_3 kommen könne, und überhaupt eine praktische Ausnutzung dieser Reaktion mit keinem Worte berührt und hatte mich eben ausschließlich mit den sich bei der Röstung von Schwefelkies abspielenden Vorgängen beschäftigt. Es ist aber gewiß nicht unmöglich, daß meine Veröffentlichungen von 1878 und 1883 vielleicht doch gerade den Anstoß dazu gegeben oder mindestens dazu mitgewirkt haben, daß dieser Gegenstand von anderer Seite aufgenommen worden ist und zu praktisch verwertbaren Resultaten geführt hat.

Briegleb (D. R.-P. Nr. 121906, 1900) formt die Oxyde von Eisen, Kupfer oder Chrom mit 10 Proz. Ton zu Briketts, bringt diese auf einem Rost in einem senkrechten Schachte an und erhitzt die Masse vermittelst eines zweiten, tiefer liegenden Rostes, auf dem Koks, Anthrazit oder Holzkohle, frei von Wasserstoff, verbrannt werden, oder auch durch Generatorgas. Der Brennstoff darf keinen Wasserstoff enthalten [augenscheinlich, weil die Gegenwart von Wasserdampf damals schon als schädlich erkannt worden war. Ein wasserstofffreies Brennmaterial in fester, flüssiger oder Gasform ist aber praktisch nicht aufzutreiben. Auch erscheint eine besondere Heizung der Kontaktsubstanz unnötig, da die eigene Hitze des Röstgases dafür ausreicht].

Blackmore (U. S. Pat. 686021, von 1901) läßt heißes SO_2, das Schwefeldampf enthält, über Eisenoxyd streichen, um SO_3 zu erzielen, auf Grund davon, daß der Sauerstoff des Eisenoxyds durch eine größere Verwandtschaft zum Eisen besitzende Substanz ersetzt werde [?].

Derselbe (U. S. Pat. 682022) bringt SO_2 in Berührung mit Eisenoxyd bei einer unter dem Dissoziationspunkt von SO_3 liegenden Temperatur, läßt das gebildete SO_3 in einen Kondensationsapparat gehen, erhöht dann die Temperatur des Eisenoxydrückstandes, läßt Sauerstoff darüber streichen, dann wieder bis zu passendem Grade abkühlen und beginnt den Prozeß von neuem durch Überleiten von SO_2.

Hans A. Frasch (U. S. Pat. 664630, 1900) verfährt wie folgt. Er läßt die Gase aus gewöhnlichen Erzröstöfen in einen „Konverter“ streichen, der etwas mehr Schwefelerz, am besten Schwefelkies, enthält, worin aber nur so viel Erz verbrannt wird, um die nötige Temperatur zu erhalten und frisches Eisenoxyd zu erzeugen. Die Gase streichen durch diesen katalytischen Konverter von oben nach unten; es kann darauf auch ein Apparat zur selbsttätigen Speisung angebracht sein, so daß die Menge der unten ausgezogenen Abbrände die Beschickung mit frischem Erze und dadurch die Temperatur reguliert. Nötigenfalls kann man die von dem ersten Röstofen kommenden Gase abkühlen, ehe sie in den Konverter eintreten, dessen Temperatur mithin durch die Menge des darin selbstverbrennenden Schwefels und diejenige des darin eintretenden Röstgases reguliert wird. Man kann einen solchen verhältnismäßig wenig Kies brennenden katalytischen Konverter an die gewöhnlichen in Zink-, Kupfer-, Nickelhütten usw. verwendeten Röstöfen anhängen.

Hilbert und die Bayerische Aktiengesellschaft Heufeld (D. R.-P. Nr. 163835) verwenden zur Darstellung von Schwefelsäure oder

Schwefeltrioxyd frisch geröstete und mit Ferrisulfat beladene Kiesabbrände als Kontaktsubstanzen. Die so vorbereiteten Abbrände sinken allmählich durch einen Schacht herab, in dem Kiesofengase aufsteigen. Von Zeit zu Zeit zieht man eine gewisse Menge der Abbrände unten heraus und tränkt sie sofort mit Schwefelsäure, wodurch an ihrer Oberfläche eine Schicht von Ferrisulfat gebildet wird, die die Kontaktwirkung erheblich befördert. Sie werden dann wieder oben aufgegeben und geraten beim allmählichen Herabsinken in eine so heiße Zone, daß sich das Ferrisulfat in SO_3 und Fe_2O_3 spaltet. Das letztere, das sich im Zustande sehr feiner Verteilung befindet, ist eine viel wirksamere Kontaktsubstanz als das grobe bei der Erzröstung entstehende Eisenoxyd.

Dieselben (D. R.-P. Nr. 179588) erzeugen SO_3 durch die katalytische Wirkung von frisch gerösteten Kiesabbränden in einem unter den Pyritbrennern angeordneten Schacht, durch den die Gase von unten nach oben streichen und dabei einen Teil ihrer Hitze an die unteren Teile der Abbrände abgeben, wodurch alle Teile des Schachtes auf die passendste Temperatur kommen. Von Zeit zu Zeit nimmt man etwas von den Abbränden unten heraus, was durch frische Abbrände aus dem Kiesofen von oben ersetzt wird. Wenn der Schacht tief genug ist, wird alles SO_2 in SO_3 umgewandelt, ehe die Gase fortgehen (vgl. oben S. 1390).

Wrampelmeier (Amer. Pat. 948947) verwandelt die Kiesabbrände in Briketts, indem er sie mit Schwefelsäure anfeuchtet, die plastische Masse in Formen bringt, sie bis zur Austreibung des Wassers und der Schwefelsäure erhitzt und in Stücke zerbricht (D. R.-P. Anm. W. 34092).

Albert und Schulz (D. R.-P. Nr. 238371, Amer. Pat. 1018402) verwenden Gemische von Eisenoxyd mit Baryum- oder Strontiumoxyd, die beim Erhitzen in Luft oder Sauerstoff in chemische Verbindungen von Eisenperoxyd mit den alkalischen Erden übergehen. Diese Verbindungen sind ausgezeichnete Katalysatoren für die Umwandlung von SO_2 in SO_3; schon bei 450° entstehen 94 Proz. SO_3 aus SO_2. Die Kontaktwirkung geht zwischen 400 und 640° vor sich; das Optimum liegt bei 450 bis 550°. Diese Kontaktsubstanz ist nicht so empfindlich gegen Feuchtigkeit wie Eisenoxyd.

L. und P. Wöhler besprechen die Dissoziation von Chromoxyden und Cuprichromoxyden im Falle ihrer Verwendung als Kontaktsubstanzen für SO_3[1]).

Über das Verfahren von Mc. Fetridge (Amer. Pat. 988646) s. o. S. 1391.

c) Verschiedene Katalysatoren.

Asbest mit Phosphorsäure getränkt und getrocknet soll nach dem Franz. Pat. 318770 vom 17. Februar 1902 der Comp. Paris. de Coul. d'Aniline bis 90 Proz. der SO_2 zu SO_3 oxydieren.

Arsenpentoxyd ist als ein dem Vanadiumpentoxyd, Eisenoxyd usw. analoger Katalysator erwiesen worden durch die oben S. 1289 erwähnten Untersuchungen von Lunge und Reinhardt, was um so bemerkenswerter ist, als ja doch das Arsentrioxyd in anderen Fällen als Kontaktgift wirkt[2]).

Bouhard und Loyer (Franz. Pat. 321573, vom 22. April 1902) verwenden Oxyde der Tantalgruppe, die durch den elektrischen Strom zu einem Schwamm reduziert werden.

Hölbling und Ditz (D. R.-P. Nr. 142144) verwenden als Kontaktsubstanz das Gemisch der Oxalate von Cer, Lanthan, Didym usw., das man bei der

[1]) Zeitsch. f. phys. Chem. **62**, 440 ff. — [2]) Vgl. Opl, Chem.-Ztg. 1905, S. 757.

Fabrikation von Thoriumverbindungen für Glühlichtzwecke erhält. In diesem Gemische wiegen die Cerverbindungen vor, die dann in Cero- und Cerisulfat übergehen. Das Ausbringen an SO_3 ist um so besser, je mehr Cerosulfat vorhanden ist, und je basischer es ist. Am besten behandelt man das Gemisch der Oxalate oder die durch Glühen desselben erhaltenen Oxyde mit Schwefelsäure, treibt den Überschuß der letzteren aus und erhitzt einige Zeit auf 300 bis 600°, wobei man fast vollständig Ceroxydulsulfat in poröser Form erhält. Bei Verwendung desselben als Kontaktsubstanz bei den bekannten dafür geeigneten Temperaturen geben Kiesofengase ebensoviel SO_3 wie bei der Verwendung von Platin, d. h. fast die theoretische Menge SO_3 aus dem in den Gasen enthaltenen SO_2, und ganz ebensoviel wie bei SO_2 armen Gasen. Dieses Gemisch der Sulfate der seltenen Erden gibt viel bessere Resultate als die reinen Sulfate jeder einzelnen derselben. Man kann sie in der Art verwenden, daß man Asbest, gebrannten Ton oder andere poröse Substanzen mit einer Lösung dieser Sulfate tränkt, und sie behalten ihre Wirksamkeit auch nach langem Gebrauche. Wenn man ein Nachlassen ihrer Wirksamkeit bemerkt, so löst man die Massen wieder in Schwefelsäure auf, filtriert die Lösung, dampft ein und erhitzt den Rückstand auf 300 bis 600°.

Nach dem D. R.-P. Nr. 149677 derselben Erfinder hat die Zumischung des Sulfates von Neodidym und besonders von Praseodidym einen sehr günstigen Einfluß auf die katalytische Wirkung. Bei Anwendung dieser Kontaktmassen ist eine Reinigung der Röstgase von Arsen unnötig, da dieses in der Masse zurückbleibt.

C. Böhm[1]) empfiehlt ebenfalls die geglühten Ceriterden für diesen Zweck.

Hallock (Amer. Pat. 930471) verwendet Verbindungen von Radium und Polonium als Kontaktsubstanzen.

C. J. E. de Haën (D. R.-P. Nr. 128616 vom 23. März 1900) überzieht Asbest mit Vanadinsäure in feiner Verteilung, indem er den Asbest mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammoniak tränkt und trocknet. Mittels dieses Körpers soll man ein Gemisch von SO_2 und O bei 465° bis zu 84 Proz. in SO_3 überführen können. Häussermann[2]) führt an, daß man Vanadiumverbindungen schon seit langem als Sauerstoffüberträger kenne und auch für den vorliegenden Zweck schon vorgeschlagen habe. Vgl. auch oben S. 1345 die Versuche in Höchst.

Küster und Franke[3]) fanden die katalytische Wirkung des Vanadiumpentoxyds auf SO_2 und O sehr ähnlich der des Eisenoxyds, aber zuverlässiger für längere Zeit. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P., Anm. 74226; Engl. Pat. von Johnson, 23541, 1913 und 8462, 1914) findet, daß Vanadinsäure als Kontaktsubstanz eine der des Platins gleich- oder nahekommende Wirksamkeit erhält, wenn man sie auf poröse Träger, z. B. Bimsstein oder Natriumaluminiumsilikat („Permutit"), in äußerst feiner Verteilung aus geeigneten Lösungen, für sich oder zusammen mit anderen katalytisch wirkenden Stoffen niederschlägt.

Conidelon, Soc. an. Antwerpen (D. R.-P. Nr. 266190; Engl. Pat. 5174 von 1913), versetzt eine Lösung von Vanadinsäure oder sonstigen Vanadiumverbindungen mit Eisensalzen und mit einem Eisen und Vanadat fällenden

---

[1]) Chem. Ind. 1913, S. 120 ff. — [2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 6. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, S. 453.

Reagens. Da im Betriebe der Schwefeltrioxydfabrikation Überhitzungen von 350 bis 400°, also bis auf 800°, vorkommen, so soll man den Vanadiumgehalt der Kontaktmasse derart niedrig halten, daß auch bei diesen Temperaturen die Bildung leicht schmelzbarer Verbindungen, die durch Verminderung der wirksamen Oberfläche der Kontaktmasse den Gasdurchgang erschweren, vermieden wird. Die Fällung kann auf dem Träger der Kontaktmasse und in solchen Lösungen vorgenommen werden, daß die leicht schmelzbaren Salze in Lösung bleiben. Auch wendet man zweckmäßig solche Salze an, die bei der Fällung neben den Oxyden leichtflüchtige Verbindungen ergeben, damit sich beim Erhitzen der Kontaktmasse keine leichtschmelzenden Produkte bilden. Als Beispiel wird angeführt: Fällung einer angesäuerten Lösung von Ammoniumvanadat und Eisenchlorür mit Ammoniak und vorsichtige Erhitzung zur Entfernung des Ammoniumchlorids.

Silber und Vanadium werden von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. als Kontaktsubstanzen für die SO_3-Darstellung benutzt (Franz. Pat. 460014; D. R.-P. Nr. 280960; Engl. Pat. 15165 von 1913). Man imprägniert z. B. Asbest mit Ammonium-Metavanadat, behandelt mit Silbernitrat und wäscht. Bei Verwendung von Asbest mit 20 Proz. Silbervanadat solle man bei etwa 520° das SO_2 der Pyritofengase fast quantitativ in SO_3 überführen. Ein amerikanisches Patent (Nr. 1102670) für Silbervanadat als Kontaktsubstanz für diesen Zweck haben Kéler und Weindel erhalten.

Nach C. Böhm[1]) liefern die Sulfate der Ceriterden, nachdem sie auf 700 bis 1000° erhitzt worden sind, gute Katalysatoren für die SO_3-Industrie. Die Gegenwart des Praseodymsuperoxyds usw. soll hier einen günstigen Einfluß ausüben.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 12977 von 1913) stellt katalytische Agenzien aus Osmium oder Ruthenium her. Asbest z. B. oder ein anderer passender Träger wird mit einer alkalischen Lösung von Kaliumosmat oder Kaliumruthenat getränkt und dann reduziert. Meerschaum wird mit einer Lösung von Kaliumnitrat und verdünnter Kalilauge getränkt und getrocknet.

Poröses Aluminiumsulfat verwendet Projahn (D. R.-P. Anm. P. Nr. 15803) entweder für sich allein oder als Beimischung zu einem Platinkatalysator, der dadurch wirksamer gemacht werden soll.

Chromoxyd, das schon 1852 von Wöhler und Mahla für Kontaktzwecke verwendet wurde und auch im Obigen schon angeführt worden ist (S. 1397), wird neuerdings wieder durch das Engl. Pat. 8102 (1908) von Matignon, Trannoy, Urbain, Feige und Varley empfohlen. Man stellt das Chromoxyd in poröser Form her, entweder durch Glühen einer Chromverbindung mit einer flüchtigen Base, wie Ammoniumbichromat, oder durch Glühen von Chromnitrat oder anderen Chromsalzen (abgesehen von Chromalaun, Chromsulfat und Chromchlorid), oder durch Glühen von Chromhydroxyd in Gegenwart einer dabei Gas entwickelnden Substanz, am besten zwischen 430 bis 620°. Man kann die Masse durch eine beliebige inerte Substanz fein verteilen.

Classen (D. R.-P. Nr. 274345) stellt Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren dar, indem er als Kontaktsubstanzen Chrommetall oder solche Metallegierungen, wie Chromeisen, Vanadineisen, Molybdäneisen, Silicium-

[1]) Chem. Ind. 1913, S. 120.

manganeisen, Siliciumaluminiummanganeisen oder Legierungen dieser Körper miteinander verwendet, die gegen die Kontaktgifte möglichst unempfindlich sind. Sie sind in dieser Beziehung dem so kostspieligen metallischen Platin bei weitem überlegen und sind viel wirksamer als Mangan, Uran, Molybdän und Wolfram. Das Molybdäneisen enthält am besten 50 bis 60 Proz. Molybdän. Man kann dadurch das SO_2 bei 400 bis 550° in SO_3 umwandeln. Die oben genannten Legierungen können auch unter sich legiert und zur Katalyse benutzt werden.

C. Ellis, Ellis-Foster Co. und Parsons (Amer. Pat. 1103017, angem. 16. Sept. 1912, erteilt 7. Juli 1914) finden, daß Selen und Tellur als Kontaktsubstanzen für die SO_3-Bildung vor dem Platin den Vorzug haben, daß sie außer Befreiung der Röstgase von Flugstaub keiner weiteren Reinigung bedürfen. Die Temperatur muß stets unterhalb der Verflüssigung der Kontaktmasse bleiben. Am besten ist eine Masse, die 5 bis 15 Proz. Selen vom Gewichte des Tellurs enthält; man löst sie in verdünnter Salpetersäure und tränkt damit Asbestfaser u. dgl., worauf man trocknet und vorsichtig weiter erhitzt. Die Oxydationswirkung wird begünstigt, wenn man unter einem Drucke von 1 bis 2 Atm. arbeitet.

Farup (Franz. Pat. 454893; Engl. Pat. 5079, 1913; D. R.-P. Nr. 263392; Norw. Pat. 22895) beschreibt Eisen und Titan enthaltende Kontaktsubstanzen. Er mischt fein gemahlenen Ilmenit oder ein anderes titanhaltiges Eisenerz mit 1 bis 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure. Das Gemisch schwillt bei der Erhitzung auf und erstarrt zu einer festen porösen Masse; es wird schließlich auf 700 bis 900° erhitzt, um die Schwefelsäure auszutreiben.

Die Julius Pintsch A.-G. (Engl. Pat. 5026 von 1912) verwendet zur Herstellung von Glühfäden duktile Legierungen von Wolfram und Thorium oder anderen Metallen der alkalischen Erden, Mg, Al, Zn usw., die 1 bis 4 Proz., höchstens 5 Proz. Wolfram enthalten, am besten 1,4 Proz., und durch Anspritzen des Teiges und Erhitzen hergestellt werden.

Dewar und Liebmann (Engl. Pat. 12981 von 1913) reduzieren durch Wasserstoff bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ein Gemisch von hydratischen oder wasserfreien Oxyden oder Carbonaten von zwei oder mehr katalytisch wirkenden Metallen: Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen, oder einem Gemische der Oxyde dieser Metalle mit fein verteiltem Palladium, Platin oder Silber. Man kann auch ein Gemisch der genannten Oxyde mit Silber anwenden. Sie finden es besonders günstig, bei der Darstellung der wasserfreien Oxyde ein Gemisch von Nitraten anzuwenden, die durch Eindampfen einer wässerigen Lösung erhalten werden. Am besten verwendet man Asbest oder andere poröse Substanzen als Träger dieser Katalysatoren. Folgendes ist ein Beispiel davon, wie man die Erfindung ausführen kann. Man löst 98,2 Tle. Nickelnitrat (mit 6 Mol. Kristallwasser) und 9,3 Tle. Kupfernitrat (mit 6 Mol. Kristallwasser) in Wasser auf, erhitzt die Lösung, versetzt mit Ätznatron in geringem Überschusse, bringt das Gemisch zum Kochen, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht die löslichen Salze durch heißes Wasser aus und trocknet den ausgewaschenen Niederschlag zuerst auf dem Wasserbade und dann bei etwa 130° in einem Trockenofen. Die Reduktion der so gewonnenen Sauerstoffverbindungen durch Wasserstoff ist fast vollständig nach zweistündiger Behandlung bei etwa 70°.

Sulzberger (Amer. Pat. 1143332) verwendet als Katalysator mit Wasserstoff behandeltes Nickelsilicat, wobei Nickel und Silicium in freiem Zustande entstehen.

E. W. Anderson (Franz. Pat. 457569; Engl. Pat. 7839 von 1913) verwendet für katalytische Reaktionen der vorliegenden Art die nach H. J. Hannover (Engl. Pat. 25702 von 1911) dargestellten porösen Metalle. Man erhält diese durch Erhitzung von Legierungen etwas über den Schmelzpunkt des leichter schmelzbaren Metalles und Austreibung des geschmolzenen Teiles durch Gasdruck, Saugung, Zentrifugalkraft, Stoß oder Schütteln.

Erwin Achenbach (D. R.-P. Nr. 278402) verwendet zur Herstellung gut leitender Kontaktenden an Widerstandskörpern eine Mischung von Siliciummetall und Bormetall.

Spencer, Kellogg and Sons (Amer. Pat. 1111502) stellen eine katalytische Substanz durch Behandlung von trockenem Aluminiumoxyd mit einer Palladiumlösung her.

Regeneration von erschöpften Kontaktmassen.

W. M. Kelsey (Amer. Pat. 1047236, übertragen an die New Jersey Zinc Co.) bläst ein Gemisch von Salpetersäure- und Salzsäuredämpfen durch die über 400° erhitzte Masse; die Temperatur soll zwischen 425 und 550° betragen.

IV. Absorptionsapparate.

Nach den amtlichen Alkali Reports Nr. 38, S. 16 sind in England dieselben Schwierigkeiten in bezug auf Bewältigung der weißen Dämpfe und den Austrittsgasen, die bei den Oberfeuerpfannen usw. auftreten (S. 1066, 1110, 1181), auch bei dem Kontaktverfahren für SO_3 bemerkt worden.

Für die Absorption des Schwefeltrioxyds müssen wir in Betracht ziehen, daß durch das Waschen und Trocknen der Gase ziemlich erhebliche Mengen von Wasser in den Prozeß eintreten, die sich in verdünnte Schwefelsäure umwandeln und durch SO_3 erst auf die Stufe von H_2SO_4 gebracht werden müssen, ehe sie weiteres SO_3 als solches aufnehmen können. Die durch das Waschen den Gasen als SO_3 und SO_2 direkt entzogene Menge wird jedenfalls bei verschiedenen Prozessen verschieden ausfallen; bei dem Verfahren der Badischen Fabrik beträgt sie 5 bis 8 Proz. des Ganzen und wird in Form einer Säure von 40° Bé erhalten, die man für alle sonstigen Verwendungen von Kammersäure brauchen kann. Erheblich mehr wird durch das Trocknen der Gase herausgenommen werden. Bei Gas mit 7 Vol.-Proz. SO_2 beträgt das Gewicht der SO_2 pro Kubikmeter 200 g, das der daraus gebildeten SO_3 250 g. Machen wir die wohl ziemlich zutreffende Annahme, daß die Gase mit 25° C und mit Feuchtigkeit gesättigt aus den Waschapparaten heraustreten, so werden sie eine Wasserdampfspannung von 23,5 mm = 27,3 g H_2O pro Kubikmeter besitzen, was 121,3 g SO_3 entspricht, oder fast der Hälfte der obigen 250 g SO_3. Insgesamt dürfen wir wohl annehmen, daß das in den Prozeß eintretende Wasser etwa 60 Proz. der SO_3 zu H_2SO_4 bindet und 40 Proz. als freies SO_3 disponibel läßt.

Stone[1]) (U. S. Pat. 695180) beschreibt einen Kühl- und Absorptionsapparat für Schwefelsäureanhydrid, bestehend aus einer Röhrenkombination, ohne besonderes Interesse.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, S. 476.

Herreshoff (Amer. Pat. 722981 vom 17. März 1903) führt in ein mit Kühlmantel versehenes Gefäß am Boden gleichzeitig SO_3 und so viel Verdünnungsmittel ein, daß eine Säure von gewünschter Stärke entsteht.

Schlamp vom Hofe u. Co. (D. R.-P. Nr. 166599) verwenden einen Turm, der aus einer Anzahl von Abteilungen besteht, die durch eine inwendig angebrachte Wand in solcher Art eingeteilt sind, daß die eine Seite eine Kühlkammer mit treppenförmigem Boden und einem oben eintretenden Kühlrohre bildet, während die andere Seite als Absorptionskammer dient. Es befindet sich stets eine Absorptionskammer über einer Kühlkammer und umgekehrt. Die zur Absorption dienende Säure fließt zuerst in die Kühlkammer und aus dieser in die Absorptionskammer, in der eine Füllung vorhanden ist, über die die Säure herunterläuft und der Strom von SO_3-Dämpfen aufsteigt. Dies wird in Fig. 543 gezeigt.

Fig. 543.

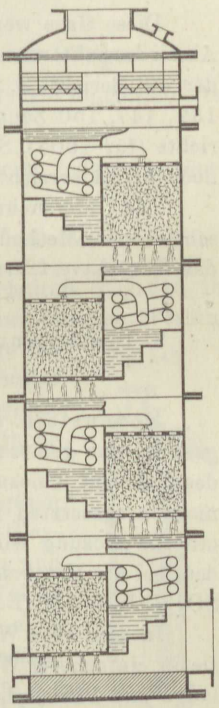
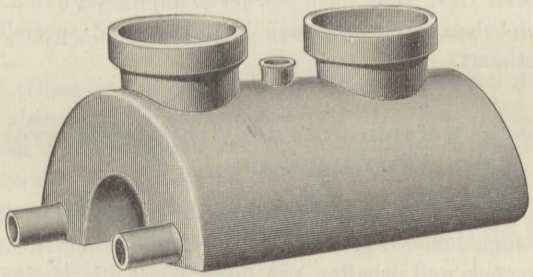


Fig. 544.



Die Deutsche Ton- und Steinzeug-Aktiengesellschaft in Berlin empfiehlt zur Absorption von SO_3-Dämpfen die in Fig. 544 gezeigten Cellarius-Vorlagen.

Cottrell (D. R.-P. Nr. 208740; Engl. Pat. 21147 von 1907; Amer. Pat. 866843 und 866844; Franz. Pat. 382179) erhält das sämtliche durch das Kontaktverfahren gebildete SO_3 in Form von Schwefelsäure durch geeignete Verhältnisse von Feuchtigkeit und Temperatur. Die Kontaktgase werden mäßig abgekühlt und durch oder über Wasser oder verdünnte Schwefelsäure geführt, oder diese Flüssigkeiten werden in Staubform in die Gase in solchem Verhältnisse eingespritzt, daß man die gewünschte Konzentration erhält.

Cox (Amer. Pat. 1002824, s. oben S. 1252) bewirkt die Absorption der SO_3 bei niedriger Temperatur (29 bis 46°) und durch große Mengen von Schwefelsäure, die in einem mit Quarzstückchen gefüllten Turme herabrieselt, in solchem Verhältnisse, daß nie weniger als 43 H_2SO_4 auf je ein in den Gasen enthaltenes SO_3 kommt. Das Engl. Pat. 8528 von 1911, im Namen von Boult als Mitteilung von Cox, beschreibt dieselbe Erfindung.

Einen Absorptionsturm für Kontaktgase beschreibt das Amer. Pat. 1013638 von Briggs, Merriman-Summit und der General Chemical Company. Es ist ein mit Quarzstücken gefüllter Turm, der mit 97 bis 98proz. Schwefelsäure berieselt und von außen mit Wasser gekühlt wird.

Ein weiteres Patent derselben (Nr. 1082301) beschreibt diesen Turm näher, sowie dessen Kühlung von außen. Für je 3 Kubikzoll wirksamen Turmraumes ist 1 Quadratzoll inneren Kühlraumes vorgesehen.

Nagel[1]) bedient sich für die Absorption von SO_3 durch Schwefelsäure eines Flüssigkeitsstrahlapparates, der mit der Schwefelsäure als Motor betrieben wird.

Austrittsgase aus den Absorptionsapparaten für das Kontaktverfahren.

Diese Gase werden in bezug auf ihren Säuregehalt von den englischen Alkali-Inspektoren sorgfältig überwacht, worüber z. B. ihr 38. Bericht, S. 16; der 40. Bericht, S. 28, 121, 160, 179; ihr 41. Bericht (für 1904), S. 92, 93, 132, 147, 150 Zeugnis ablegen. Das Schlußergebnis ist nach dem 42. Berichte (für 1905), S. 153 und 156, daß in dieser Beziehung ein voller Erfolg noch nicht erreicht worden ist.

Die Untersuchung dieser Gase kann nach den im 4. Kapitel (S. 613 ff.) beschriebenen Methoden geschehen. Die folgenden Methoden sind speziell für das Kontaktverfahren bestimmt.

3. Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds in den Austrittsgasen.

Bodenstein und Pohl[2]) leiten die durch Platin katalysierten Röstgase in eine gemessene Menge Jodlösung, titrieren den unverbrauchten Anteil des Jods mit Thiosulfat zurück und erhalten auf diese Weise die Menge des nicht umgesetzten Schwefeldioxyds. Durch Titration der entfärbten Probe mit Barytlösung wird der Säuregehalt ermittelt, der sich zusammensetzt aus dem bei der Katalyse gebildeten Schwefeltrioxyd und den nach der Gleichung: $SO_2 + J_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$ gebildeten Säuren.

In ähnlicher Weise verfahren Kastle und Mc Hargue[3]), nur ermitteln sie in einfacherer Weise die Gesamtazidität durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge und Phenolphtalein.

Werden a ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung und b ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge (Barytlösung) verbraucht, so ergibt sich der Gehalt an noch vorhandenem Schwefeldioxyd x in Gramm aus: $x = 0{,}003204 \times a$ und an gebildetem Schwefeltrioxyd y in Gramm aus: $y = 0{,}004004 \times (b - 2a)$. Die Ausbeute an SO_3 in Prozenten ergibt sich aus:

$$\frac{(b - 2a) \times 100}{b - a}.$$

Zur Bestimmung des Schwefelsäureanhydridverlustes in den Abgasen einer Kontaktschwefelsäurefabrik saugt Ljungh[4]) mittels eines Aspirators einen langsamen Gasstrom durch eine gemessene Menge $^1/_2$ n-Natronlauge und titriert die unverbrauchte Lauge mit Säure und Methylorange zurück. Nach Zusatz von zwei Tropfen Säure wird auf ein bestimmtes

[1]) Chem.-Ztg. 1914, S. 514. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 378 (1905). — [3]) Amer. Chem. Journ. **38**, 465 (1907); Chem. New. **96**, 237 (1907). — [4]) Chem.-Ztg. **33**, 143 (1909).

Volumen aufgefüllt und in mit Stärke versetzte $^1/_{100}$ n-Jodlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung einfließen gelassen. Der Verlust F, ausgedrückt in Prozenten von dem Quantum Schwefelsäureanhydrid, das aus dem verbrannten Schwefel theoretisch erhalten werden kann, ergibt sich aus:

$$F = \frac{(100 - k)\left(\frac{100}{p} - 0{,}015\,u\right)s}{3{,}6\,v} \text{ Proz.,}$$

wobei

k die in Kühlern, Filtern usw. kondensierte schweflige Säure in Prozenten der gesamtschwefligen Säure,

p Volumprozent Schwefeldioxyd im reinen und trockenen Röstgase;

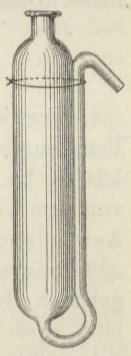
u das in Prozenten ausgedrückte, in Schwefelsäureanhydrid umgewandelte Schwefeldioxyd;

v das aus den Abgasen abgesaugte, auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen in Litern;

s Gramm Schwefelsäureanhydrid in diesem Volumen bedeuten.

(Diese von Ljungh beschriebene Methode, das Verhältnis $SO_2 : SO_3$ in der eben beschriebenen Weise zu bestimmen, führt zu ganz falschen Werten, da bei der Absorption von Schwefeldioxyd in Natronlauge bei Gegenwart von Sauerstoff eine beträchtliche Bildung von Sulfat erfolgt, wodurch ein höherer Umsetzungsgrad des Schwefeldioxyds in Schwefeltrioxyd vorgetäuscht wird. Die Jodmethode ist von diesem Fehler frei.)

Fig. 545.



Henz[1]) empfiehlt zur Bestimmung der Säure in Abgasen ein pfeifenähnliches Gefäß (Fig. 545), das zur Hälfte mit Glasperlen gefüllt ist. Man beschickt mit 25 ccm Normallauge und saugt ein gemessenes Gasvolumen (durch Auslaufen von Wasser aus einem großen Steintopf bestimmt) hindurch, gießt ohne auszuwaschen in ein Becherglas aus, titriert mit Säure zurück, bis der Indikator umschlägt, gießt die Titrierflüssigkeit in die Pfeife zurück, bläst wieder ins Becherglas aus und titriert fertig.

Nach Rabe[2]) läßt sich durch folgende Formeln aus der Analyse der Röstgase und Endgase einer Schwefelsäureanhydridfabrik der Umsetzungsgrad in Prozenten ermitteln. Werden 10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung vorgeschaltet und bis zur Entfärbung vor dem Umsatz a ccm, nach dem Umsatz b ccm Gas durchgesaugt, so ergibt sich der Umsetzungsgrad aus

$$x = \frac{(b - a)\,100}{b - 6}.$$

Wird der Gehalt der Röstgase in Prozenten Schwefeldioxyd angegeben, und zwar a Proz. SO_2 vor der Umsetzung, b Proz. nach vollzogener Kontaktreaktion, so ist

$$x = \frac{20{,}000\,(a - b)}{a\,(200 - 3\,b)}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 2002 (1905). — [2]) Chem.-Ztg. 1901, S. 345.

Daraus ergibt sich durch einfache Umformung, wie groß bei bestimmtem Umsetzungsgrad der Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd abnimmt nach

$$b = \frac{200 \cdot a\,(100 - x)}{20{,}000 - 3\,ax}.$$

V. Reinigung der durch katalytische Verfahren hergestellten Schwefelsäure.

Die durch Kontaktverfahren, insbesondere das Grillo-Schroedersche (oben S. 1352 ff.), hergestellte Schwefelsäure ist dunkel gefärbt, vermutlich durch organische Substanzen. Nach M. Liebig (D. R.-P. Nr. 164722) kann man sie in jedem Stadium der Konzentration leicht reinigen durch Behandlung mit Blei- oder Baryumsuperoxyd in der Kälte. Man setzt z. B. zu ihr Bleisuperoxyd in kleinem Überschuß unter fortwährendem Umrühren, bis sich nichts mehr auflöst, sondern ein brauner Niederschlag entsteht. Während dieser Behandlung erwärmt sich die Säure, weshalb im Falle von rauchenden Säuren der Zusatz des PbO_2 ganz allmählich stattfinden muß. Dann läßt man die Säure durch ein Sandfilter gehen; sie kommt wasserklar heraus, wird auch später nicht dunkelfarbig und ist frei von Verunreinigungen, insbesondere SO_2 und Eisen, bis auf kleine Spuren. Rauchende Säure wird nicht wasserhell, sondern nimmt eine gelbliche Farbe an. Andere oxydierende Substanzen, wie Salpetersäure, Permanganate oder Wasserstoffsuperoxyd wirken nicht in gleicher Weise.

VI. Schwefelsäureanhydrid aus Abfallprodukten.

Teerige Abfallsäure, wie sie bei der chemischen Reinigung von Petroleum, Paraffin usw. erhalten wird, soll nach J. D. Starck (Engl. Pat. 12028, 29. August 1889) in folgender Art auf SO_3 verwertet werden, welche von dem Verfahren von Ragosine und Dworkowitsch (S. 1248) durch die Anwendung von Winklers Reaktion und anderweitig verschieden ist. Die Abfallsäure wird in das niedrigere Ende einer geneigten Eisenretorte eingelassen, in welcher sich eine endlose Schraube zum Herausschaffen der zuletzt zurückbleibenden koksähnlichen Masse bewegt. Das hier entstehende Schwefeldioxyd und Wasser werden mittels eines Kondensators und einer Waschkammer von Wasser und Kohlenwasserstoffen befreit, dann in einem Schwefelsäureturme getrocknet, mit einer passenden Menge von trockener Luft oder Sauerstoff gemengt und durch ein mit Platinasbest oder anderer Kontaktsubstanz gefülltes Rohr geleitet. Das entstehende Schwefelsäureanhydrid wird kondensiert oder in konzentrierter Schwefelsäure angenommen und das zurückbleibende Schwefeldioxyd wird in gewöhnliche Bleikammern geleitet.

Wiedergewinnung von Schwefelsäureanhydrid aus den solches enthaltenden Abfallprodukten, wie sie in Teerfabriken entstehen, ist der Gegenstand eines Patentes von Schulze-Berge (D. R.-P. Nr. 35620), welcher Luftverdünnung zum Abdestillieren von SO_3 aus solchen Gemischen anwendet, wozu er einen besonderen Apparat konstruiert hat.

Die Anwendung von Destillation unter Luftverdünnung zwecks der Wiedergewinnung von SO_3 aus einem Gemische von rauchender Schwefel-

säure und organischen Substanzen ist übrigens schon von E. D. Kendall am 4. August 1885 in Amerika patentiert worden (Nr. 323583), um bei niedrigerer Temperatur arbeiten zu können und weniger SO_3 zu zerstören.

Aus den Austrittsgasen des Claus-Chance-Verfahrens zur Wiedergewinnung von Schwefel aus Leblanc-Sodarückständen gewinnen Carey, Heslop und die United Alkali Company (Engl. Pat. 10317, 1800) Schwefelsäureanhydrid in folgender Weise. Diese Gase, welche bekanntlich H_2S neben SO_2, O, N und Wasserdampf enthalten, werden mit Luft durch einen Ofen geführt, in dem das H_2S verbrannt wird; dann werden sie in einem Koksturm durch Schwefelsäure getrocknet und nun über Platinasbest, Eisenoxyd oder einen anderen Katalysator geführt. — Nach den amtlichen Alkali Act Reports Nr. 38, S. 15 wurde dieses Verfahren nur im kleinen Maßstabe versucht und wegen der Kosten auf Einführung in die Praxis Verzicht geleistet.

Das im D. R.-P. Nr. 157589 der United Alkali Company beschriebene Verfahren scheint mit dem eben beschriebenen identisch zu sein. Man soll die Abgase aus dem Claus-Chance-Verfahren, die etwa 1,5 Proz. H_2S und 1,5 Proz. SO_2 enthalten, durch einen eisernen Apparat führen, dessen erste Abteilung mit Ziegelbrocken u. dgl. gefüllt ist und durch Feuerung von außen auf etwa 540° erhitzt wird. Die zweite Abteilung enthält die auf einer Unterlage von Natriumsulfat ausgebreitete Kontaktmasse. Das Ausbringen soll 90 Proz. betragen.

Gmehling[1]) beschreibt die Darstellung von SO_3 aus den Gasen, die bei der Gewinnung von Kupfer aus geringhaltigen Erzen in Chile erhalten werden, durch das Verfahren von Schroeder-Grillo (S. 1352 ff.). Man erhält dort 90 bis 96 Proz der theoretischen Ausbeute von SO_3 mit einem Aufwande von 0,75 kg Brennstoff auf 1 kg Schwefel.

Bräunlich (D. R.-P. Nr. 267873) gewinnt Schwefelsäure aus organische Substanzen enthaltenden Abfallsäuren durch Einfließen über geschmolzene, über den Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzte saure Sulfate des Al, K oder Na und Auffangen der übergehenden Dämpfe.

VII. Verbindung des Kontakt- und Kammerverfahrens.

Nach Wilke[2]) führt man die Kiesofengase in einen mit Eisenoxyd-Kontaktmasse gefüllten Schacht, in dem etwa 30 Proz. des Schwefeldioxyds in Trioxyd umgewandelt wird, und von da, mittels eines Ventilators, durch einen Gloverturm und in Bleikammern. Durch diese Kombination wird die Leistung des Kammersystems um mindestens 30 Proz. erhöht; man erzielt gleichförmigere Resultate und erspart 30 Proz. des Salpeters. Man kann sämtliche Säure im Gloverturm auf 60° Bé und darüber bringen und farblose Säure erzielen. Das Eisenoxyd entfernt auch 95 Proz. des vorhandenen Arsens und dient zugleich als Staubfänger.

VIII. Anhang. Transport von Oleum.

Nach Chem. Trade Journ. 57, 104 (1915) hat die United States Steamboat-Inspection im Juli 1915 folgende Vorschriften für den Trans-

[1]) Chem. Zentralbl. 1906, I, S. 1060; Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, S. 376. — [2]) Eighth Int. Cong. Appl. Chem. 1912, Sect. II, S. 249 ff.; Journ. Ind. u. Eng. Chem. 1912, S. 841; auszügl. in Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 874.

port von Oleum auf Dampfschiffen, die auch Passagiere befördern, erlassen. Das Oleum muß in Glasflaschen von nicht über 5 Pfund (2,165 kg) oder 5 Pints, in ausgepolsterten Kisten, getrennt von allen anderen Chemikalien, oder in kleinen eisernen Trommeln verpackt sein. Ballons oder ähnliche Gefäße geben nicht genügende Sicherheit. Wenn das Oleum in 1-Pfund-Flaschen enthalten ist, dürfen bis 5 Stück davon mit anderen Chemikalien, außer Chloraten oder ähnlichen Produkten, in einer Kiste verpackt sein, worin sie mit einem genügenden und wirksamen Absorptionsmittel, wie Mineralwolle, gesiebte Asche oder Infusorienerde umschichtet sein müssen. In allen Fällen muß das Versandgefäß die Aufschrift: „Acid" tragen und auf dem Deck transportiert werden.

Formeln zur Herstellung einer rauchenden Schwefelsäure von bestimmtem Anhydridgehalt.

Prats[1]) gibt folgende Formeln für diesen Zweck:

$$1.\quad x = a \times \frac{9h + 40(100 - s)}{9k + 40(100 - s)}.$$

$$2.\quad y = a - x = a \times \frac{9(k - h)}{9k + 40(100 - s)}.$$

a bedeutet die Menge der herzustellenden rauchenden Schwefelsäure, mit h Proz. freiem SO_3;

x das Gewicht der zur Mischung anzuwendenden rauchenden Säure, mit k Proz. freiem SO_3;

y das Gewicht von gewöhnlicher Schwefelsäure mit s Proz. H_2SO_4, die man mit dem vorigen zu mischen hat.

Wenn man, wie es meist der Fall ist, gewöhnliche 66grād. Säure verwendet, so sind die entsprechenden abgekürzten Formeln:

$$3.\quad x = a \times \frac{h + 20}{k + 20}.$$

$$4.\quad y = a \times \frac{k - h}{k + 20}.$$

[1]) Verh. d. 8. Intern. Kongr. f. angew. Chem. 1912.

Zwölftes Kapitel.

Anderweitige Methoden der Schwefelsäuredarstellung.

Alle übrigen, in großer Zahl aufgetauchten Methoden zur Darstellung von Schwefelsäure können nur mit wenigen Worten besprochen werden, da keine einzige derselben, außer vielleicht den ersten, technischen Erfolg gehabt hat, oder solchen zu haben verspricht. Für die Einzelheiten muß auf die angezogenen Quellen verwiesen werden.

I. Oxydation von Schwefeldioxyd ohne Salpetersäure.

Gossage[1]) (Engl. Pat. vom 6. Oktober 1857) verbrennt Schwefelwasserstoff aus Sodarückstand, kühlt die Verbrennungsprodukte ab, läßt sie in einem mit Wasser gespeisten Koksturme aufsteigen, läßt die dadurch erhaltene Lösung von SO_2 in einem anderen mit heißer Luft gespeisten Koksturme herabrinnen, wobei die SO_2 zum Teil schon in SO_4H_2 übergeht, und führt die übrige SO_2 in eine Bleikammer, wo sie wie gewöhnlich vollständig oxydiert wird. Nach Gossages eigenem Geständnisse an Hofmann[2]) ist das Verfahren nicht praktisch.

Petries[3]) engl. Pat. vom 1. November 1852 beruht darauf, eine auf 300° erhitzte Mischung von SO_2 und Luft in Röhren aus Ton oder emailliertem Eisen mit einer Füllung von Kieseln oder fein verteiltem Platin einem Wasserregen begegnen zu lassen.

Houzé[4]) will SO_2, Luft und Wasserdampf in Steinzeuggefäßen etwas unterhalb der Rotglut zusammenbringen. Eben solche Gefäße sollen es gestatten, die Säure durch heiße Luft oder überhitzten Dampf ohne Stoßen zu destillieren.

Deacon[5]) zeigte 1871, daß eine Lösung von Schwefeldioxyd und atmosphärischer Luft in Gegenwart einer Lösung von Kupfersulfat in Schwefelsäure verwandelt wird; aber diese Beobachtung scheint sehr wenig bekannt geworden zu sein. Später wurde sie ganz unabhängig von Rößler gemacht und im besonderen zur Beseitigung sauren Hüttenrauches verwendet, wie es S. 573 beschrieben worden ist. Diese Erfindung ist zur Fabrikation von Schwefelsäure kaum verwendbar, wohl aber zu der von Kupfervitriol mittels sonst verloren gehenden Schwefeldioxyds. Dasselbe Verfahren weiter aus-

[1]) Wagners Jahresber. f. 1858, S. 95. — [2]) Report by the Juries 1862, S. 9. — [3]) Wagners Jahresber. f. 1855, S. 52. — [4]) Monit. Industr. 7, 65. — [5]) Chem. Trade Journ. 5, 193 (1889).

gedehnt auch auf Salze von Mangan, Eisen und Zinn, ist von Clark (für Daguin) im Jahre 1888 (Nr. 3669) für England patentiert worden.

Surcouf (Franz. Pat. 310600 vom 7. Mai 1901) will Schwefelsäure aus SO_2 mittels Ozons darstellen, unter äußerer Erhitzung (ebenso Salpetersäure aus Ammoniak).

Sebillot (D. R.-P. Nr. 109484) verwendet SO_2, Luft und Dampf in mit Bimsstein gefüllten Türmen, ohne Anwendung von Salpetersäure, bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure.

Hähner[1]) (Engl. Pat. vom 28. März 1854) wendet Chlor bei Gegenwart von Wasserdämpfen zur Oxydation der SO_2 an. Dasselbe Verfahren ließ sich Macfarlane[2]) patentieren.

Das Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg (D. R.-P. Nr. 157043) erzeugt gleichzeitig Schwefelsäure und Salzsäure dadurch, daß man ein Gemisch von SO_2 und Chlor auf Wasser oder wässerige Salzsäure in solchen Mengen wirken läßt, daß auf einer Seite hochkonzentrierte Schwefelsäure, frei von Salzsäure, abfließt und auf der anderen Seite gasförmige HCl aus dem Apparate entweicht, nach der wohlbekannten Gleichung: $SO_2 + 2H_2O + Cl_2 = SO_4H_2 + 2HCl$. Die Trennung von Salzsäure und Schwefelsäure wird bewirkt durch Anwendung eines „Reaktionsturmes", der mit Steinen gefüllt ist und in den Kiesofengase und Chlor eintreten, während er oben mit gerade so viel Wasser gespeist wird, als der Bildung von gasförmigem HCl und Schwefelsäure von 65 bis 80 Proz. entspricht. Nach dem D. R.-P. Nr. 157044 derselben Firma verwendet man einen Überschuß von Chlor, was die Erzeugung einer von Schwefelsäure freien Salzsäure bewirkt, während beim Arbeiten nach dem zuerst erwähnte Patente im Fall von unregelmäßigen Gasströmen SO_2 und Cl in die Salzsäurekondensatoren gelangen und dort Schwefelsäure bilden, welche die Salzsäure verunreinigt. (Das von obiger Firma zusammen mit Askenasy und Mugdan genommene Engl. Pat. 14342 von 1902 bezieht sich auf dasselbe Verfahren.)

Bender (D. R.-P. Nr. 195810; s. oben S. 1253) unterwirft ein Gemisch von SO_2 und O, mit oder ohne N, der Wirkung einer Knallgasflamme, z. B. indem man Wasser in einem gasgeneratorähnlichen Ofen bis zum Zersetzungspunkte erhitzt, zu gleicher Zeit Schwefel verbrennt und das gebildete SO_2 in Gegenwart eines Überschusses von Sauerstoff oder Luft der Knallgasflamme aussetzt. Die letztere liefert sowohl die für den Prozeß erforderliche Hitze, wie auch das zur Bildung von H_2O erforderliche Wasser. Die Gegenwart von N ist vorteilhaft für den Vorgang. Auf diesem Wege soll man 90 Proz. der theoretisch möglichen Menge Schwefelsäure erhalten (Franz. Pat. 377442; Amer. Pat. 900688).

Det Norske Aktieselskab for elektrisk-kemisk Industri (Norw. Pat. 24038) erhält Ammoniumsulfat durch die Wirkung von Gasen, die SO_2 und NH_3 enthalten, in Gegenwart von Wasserdampf, nachdem das SO_2 in bekannter Weise zum Teil in SO_3 übergeführt worden ist.

Verwendung von ultravioletten Strahlen. Coehn und Becker (D. R.-P. Nr. 217722) bewirken die Verbindung von SO_2 und O dadurch, daß sie das Gemisch bei Temperaturen über 300° den ultravioletten Strahlen

[1]) Wagners Jahresber. f. 1855, S. 49. — [2]) Ebend. f. 1864, S. 153.

aussetzen. Die zur Erzeugung dieser Strahlen dienenden Quecksilberlampen dürfen nicht nach den für Beleuchtungszwecke am besten dienlichen Prinzipien hergestellt sein, sondern müssen unter niedrigen Quecksilberdampfdrucken arbeiten, was bei höheren Temperaturen eine sehr schnelle chemische Wirkung hervorruft.

Die Verwendung von ultravioletten Strahlen zur Oxydation von SO_2 wird schon in dem englischen Patente Nr. 10 881 von 1904 erwähnt, ist aber doch zurzeit wohl nur wissenschaftlich interessant.

Kühne (D. R.-P. Nr. 203 541; Engl. Pat. 17 520 von 1908; Franz. Pat. 393 461) setzt SO_2haltige Gase, frei von Flugstaub und gemischt mit Luft und Wasser oder Wasserdampf, der Wirkung einer an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquelle aus, z. B. einer in einer Quarzkugel eingeschlossenen Quecksilberdampflampe. Das SO_2 wird auf diesem Wege fast vollständig in H_2SO_4 umgewandelt, selbst wenn nur 1 Proz. davon in dem Gase vorhanden ist. Man kann auch wässerige Lösungen nach Mischung mit Luft auf demselben Wege behandeln.

Hallock unterwirft SO_2 in Gegenwart von Sauerstoff der Einwirkung eines ionisierenden Agens, z. B. radioaktiven Substanzen, wodurch SO_3 gebildet wird (Amer. Pat. 930 471).

Durch Kontaktverfahren. Im 11. Kapitel haben wir bei der Beschreibung der Kontaktverfahren für rauchende Schwefelsäure oder SO_3 verschiedene Verfahren erwähnt, die auch auf die Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure abzielen. Es gibt auch Kontaktverfahren, die von vornherein nur die letztere machen sollen. So vermischt Cottrell nach Amer. Pat. 866 843 und 866 844 die aus dem Kontaktapparate kommenden Gase mit so viel Wasserdampf, daß sämtliches SO_3 in einen Nebel von H_2SO_4 übergeht, die man dann von den Gasen dadurch trennt, daß man das Gemisch durch einen rotierenden Kessel gehen läßt, in dem sich mehrere konzentrisch angeordnete Zylinder befinden, die eine Serie von Ringkanälen bilden. Eine hydraulische Absperrung umgibt die nicht rotierenden Einlaß- und Auslaßröhren (s. oben S. 1403).

Schwefelsäure durch Elektrizität.

Reynoso ließ sich 1875 ein Patent darauf geben[1]), durch ein komprimiertes, auf sehr niedrige Temperatur gehaltenes Gemisch von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft elektrische Funken durchschlagen zu lassen. Die Bildung von SO_3 aus einem Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O durch Elektrizität ist von H. Buff und A. W. Hofmann[2]) im Jahre 1860 zuerst beobachtet worden; Deville[3]) hat beobachtet, daß man bei Gegenwart von Vitriolöl, welches die SO_3 absorbiert, das ganze Gasgemenge auf diese Weise zu SO_3 vereinigen kann.

Wacker (D. R.-P.-Anm. W., Nr. 10 532, 1894 und Nr. 10 591, 1895; Engl. Pat. 3183, 1895) will konzentrierte Schwefelsäure durch Elektrolyse von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure darstellen, der ein kontinuierlicher Strom von SO_2 zugeführt wird. Dies geschieht in einem Steinzeuggefäß, das durch ein Diaphragma aus poröser Steinzeugmasse in zwei Zellen geteilt

[1]) Dingl. Journ. **219**, 472. — [2]) Ann. Pharm. **113**, 129. — [3]) Bull. Soc.. Chim. [2] **3**, 366; Liebigs Jahresber. 1865, S. 59.

wird. In die Anodenabteilung leitet man einen langsamen Strom von SO_2 ein; an der Kathode bildet sich eine milchige Trübung von Schwefel, mit ganz wenig H_2S. Wenn man Salzsäure zusetzt, aus welcher bei der Elektrolyse Chlor entsteht, so tritt keine Schwefelabscheidung ein, indem das Chlor die SO_2 direkt zu H_2SO_4 oxydiert. Auch kann man als ähnliche Sauerstoffüberträger Kochsalz oder Natriumsulfat (letzteres zur Bildung von Überschwefelsäure) benutzen, ferner Chlorate, Nitrate u. dgl.

A. C. Johnson (Amer. Pat. 659 236) sendet elektrische Funken in eine Kammer, die Schwefelsäuredämpfe enthält [?] und führt Knallgas ein, das durch die elektrischen Funken zur Explosion gebracht wird, wobei die mit Säure beladenen Feuchtigkeitsteilchen zur Niederschlagung gebracht werden [?].

Vgl. auch Van Denbergs Patent, S. 1417.

C. B. Jacobs (Amer. Pat. 704 831, vom 15. Juli 1902) preßt SO_2 durch eine poröse Anode, wo es durch den bei der Elektrolyse von Wasser entstehenden Sauerstoff oxydiert wird. Dies findet im unteren Teile des Bades statt, und das Oxydationsprodukt wird von der Kathode entfernt gehalten, an der eine solche Stromdichte herrscht, daß die SO_2 gar nicht hinzutreten kann und der Wasserstoff schnell entweicht. Nach Angaben des Erfinders [1]) erreiche man einen elektrolytischen Effekt von 54 Proz., bei einer Potentialdifferenz von 2 Volt und einer Stromdichte von 15 bis 20 Amp. pro Quadratfuß Anodenfläche.

A. Friedländer (D. R.-P. Nr. 127 985) elektrolysiert verdünnte Schwefelsäure oder Wasser unter Anwendung von Diaphragmen, wobei gleichzeitig SO_2 in den Anodenraum eingeführt wird, der vom Kathodenraum in der Art getrennt ist, daß die Gase nicht kommunizieren können. Dabei erhält man die Gase unter dem nötigen Druck und entfernt die Reaktionswärme durch Kühlung von innen oder außen. Im Kathodenraum erfolgt die Reaktion: $H_2SO_4 = H_2 + SO_4$. Der Wasserstoff wird abgeleitet; die SO_4-Ionen wandern durch das Diaphragma in den Anodenraum, wo sie SO_2 vorfinden und damit in folgender Weise reagieren: $SO_4 + SO_2 = 2\,SO_3$. Die Flüssigkeiten bleiben vollständig klar und es erfolgt keine Ausscheidung von Schwefel, wie dies bei früheren Versuchen zur elektrolytischen Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd immer eintrat.

Boehringer u. Söhne (D. R.-P. Nr. 117 129) erreichen denselben Zweck dadurch, daß sie der Anodenschwefelsäure Mangansulfat als Sauerstoffüberträger zusetzen, wodurch das zugeleitete SO_2 schließlich in Schwefelsäure von $63^1/_2$ Bé. übergeht.

Ferrosilicium im granulierten Zustande verwendet A. v. Grätzel als Kontaktsubstanz (D. R.-P. Nr. 157 769), indem er es zwischen die Pole einer Dynamomaschine bringt. Wenn man SO_2 und Wasser, eventuell auch Luft, durch den Apparat gehen läßt, so erhält man Schwefelsäure ohne die Zwischenbildung von Schwefeltrioxyd.

Kitsee (Amer. Pat. 869 094) verbindet SO_2 und O in Gegenwart von Feuchtigkeit durch „die Wirkung eines elektrischen Stromes, die den chemischen Verhältnissen obiger Mischung in Gasen so angepaßt ist, daß sie in Schwefelsäure übergehen".

---

[1]) Min. Ind. **10**, 602.

Johnson (Amer. Pat. 825057) unterwirft eine mit SO_2 gesättigte 20proz. Schwefelsäure der Elektrolyse unter Anwendung von Bleielektroden; die Kathode ist mit Kupfer überzogen. Es entsteht 30proz. Schwefelsäure, wovon ein Teil abgelassen wird; der Rest wird verdünnt, mit SO_2 gesättigt und wiederum elektrolysiert.

Salom (Amer. Pat. 755247) oxydiert SO_2 in Gegenwart von Wasser durch den elektrischen Strom in einer Reihe von übereinander liegenden Gefäßen, deren jedes eine elektrische Zelle bildet.

Basset (Eng. Pat. 21475, 1907; Franz. Pat. 370170) beschreibt eine Zelle, in der eine Lösung von SO_2 in verdünnter Schwefelsäure den einen, und eine Lösung von N_2O_4 in verdünnter Schwefelsäure den anderen Elektrolyten bildet. Die Reaktion ist: $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$. Das NO wird außerhalb der Zelle zu NO_2 oxydiert.

Fischer und Delmarcel[1]) beschreiben Versuche über elektrolytische Oxydation von SO_2 in wässerigen Lösungen.

Briailles (Engl. Pat. 22434 von 1908; Franz. Pat. 393665; Amer. Pat. 928864) beschreibt einen Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure aus SO_2 durch den elektrischen Strom, wobei die Säure zugleich konzentriert und gereinigt wird.

Garroway (Engl. Pat. 1755 von 1903) läßt gereinigte Kiesofengase, zusammen mit vorher durch Wechselstrom von großer Intensität ozonisierter und Stickoxyde enthaltender Luft durch Türme gehen.

Riesenfeld (D.R.-P. Nr. 229274) erzielt eine fast quantitative Oxydation von SO_2 zu SO_3 durch die Wirkung elektrischer Funken auf Kiesofengase oder andere, SO_2 und O enthaltende Gasgemische, dadurch, daß er die Temperatur während des ganzen Vorganges oder wenigstens gegen das Ende hin unter 46° hält. Bei solchen Temperaturen ist die Reaktion nicht: $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$, sondern $3\,SO_2 + O_3 = 3\,SO_3$. Man kann auch Luft allein durch einen Ozonisator senden und dann unterhalb 46° mit SO_2 in Wirkung bringen.

Burkhardt (Engl. Pat. 29568 von 1912) läßt SO_2-haltige Gase in „einseitig gerichtetem" (unidirectional) elektrischen Strome sämtlichen zur Reaktion erforderlichen Wasserdampf aufnehmen, ehe sie in Berührung mit nitroser Schwefelsäure kommen.

II. Schwefelsäure aus Sulfaten und Bisulfaten.

Die neutralen Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleies sind in der Glühhitze so gut wie ganz beständig; die sauren (primären) Sulfate der Alkalien gehen dabei zunächst in Pyrosulfate über ($2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$) und die letzteren spalten sich dann weiter in neutrale Sulfate und Schwefelsäureanhydrid. Dieses Verfahren kann jedoch aus naheliegenden Gründen nicht zur eigentlichen Schwefelsäurefabrikation, sondern nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure in Frage kommen, und ist davon bei dieser die Rede gewesen (vgl. S. 1249).

Auch die meisten anderen Sulfate eignen sich nicht zur Schwefelsäurefabrikation. Nur diejenigen, deren Metallradikale sehr schwach positive

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1910, S. 694.

Eigenschaften haben, vor allem die der Sesquioxyde, also wesentlich des Eisenoxyds und (in geringerem Grade) der Tonerde, sowie die sauren Sulfate anderer Radikale, entlassen die Schwefelsäure schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur und daher ganz oder größtenteils in unzersetztem Zustande; die übrigen Sulfate dagegen zersetzen sich erst bei viel höherer Temperatur, zerfallen dabei meist in Metalloxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, und geben nur einen, meist kleinen Teil Schwefelsäure als solche oder als Anhydrid ab. Wäre es auch anders, so würde ihr hoher Preis eine Benutzung derselben für die Schwefelsäurefabrikation unmöglich machen; sie werden ja meistens erst mit Hilfe von fertiger Schwefelsäure dargestellt. Selbst das billigste, leichtest zersetzbare aller hier in Frage kommenden Sulfate, das Ferrisulfat (schwefelsaure Eisenoxyd) kann nur zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, und auch dazu nur unter besonders günstigen Umständen verwendet werden, wie schon im 11. Kapitel, S. 1247, gezeigt worden ist.

Schwefelsäure aus Bisulfaten. Die Société Dior fils (Franz. Pat. 417816) macht Schwefelsäure aus Alkalisulfaten oder -bisulfaten, denen man Bauxit oder Aluminiumsulfat zugesetzt hat, durch Erhitzung in einer Muffel, wobei SO_2 und SO_3 frei werden, die man dann in reine konzentrierte Schwefelsäure überführt. Aus dem Rückstande wird Aluminiumsulfat usw. durch Wasser ausgezogen und mit CO_2 behandelt, um Alkalicarbonat zu erhalten. Ein Zusatzpatent schreibt einen Zusatz von Koks zu obiger Mischung vor, die in einem Muffelofen auf 1100 bis 1250° erhitzt wird. Sobald sie beginnt ihre schwarze Farbe zu verlieren und weiße Flecken auftreten, wird sie aus dem Ofen gezogen und wie oben behandelt.

Zahn (Franz. Pat. 389898; Amer. Pat. 921329) setzt zu Natriumbisulfat gerade genug Wasser, um Schwefelsäurehydrat und normales Sulfat zu bilden, nämlich etwa 6 bis 7 kg Wasser auf 100 kg Bisulfat. Beim Erhitzen entweicht ein Teil der Schwefelsäure; wenn die Masse einen teigigen Zustand angenommen hat, wird sie in eine Muffel eingetragen und kalziniert.

Prud'homme (Franz. Pat. 400030) erhält SO_3 oder ein Gemisch von SO_2 und O durch Erhitzung von natürlichen oder künstlichen Sulfaten in einem elektrischen Ofen, wobei sich wasserfreie Basen bilden. Wenn man zu den Sulfaten Kieselsäure, Tonerde oder Eisenoxyd zusetzt, ist die Zersetzung vollständiger.

Uebel (D. R.-P. Nr. 226110) setzt Bisulfate in fein verteiltem Zustande der Wirkung von überhitzter Luft oder Wasserdampf oder Feuergasen aus, in einem Turme, dessen Boden aus einem Kalzinierherde besteht.

Die Metallbank und Metallurgische Aktiengesellschaft und Klencke (D. R.-P. Nr. 274873) gewinnen neutrales Sulfat und Schwefelsäure durch Erhitzung aus Bisulfat kontinuierlich durch direkte Beheizung mit Feuergasen in einem Ofenraume, in dem eine Wanne aus widerstandsfähigem Gußeisen auf einem Bette aus Schamottemauerwerk ruht, unter dem sich Kühlkanäle befinden, die einer Überhitzung entgegenwirken, indem sich hier eine dicke Erstarrungsschicht der Materialien bildet. Die oben auf die Wanne wirkenden, durch Verbrennung in Generatorgasen erzeugten Feuergase müssen eine Temperatur von etwa 1050° besitzen. An dem Ende des Bettes, wo die Verflüssigung des Sulfates stattfindet, sind Stichlöcher in verschiedener Höhe angebracht. Die Einführungsöffnung für die Flamme ist

so gelegt, daß die Flamme an der Stelle, wo sich das zu verflüssigende neutrale Sulfat befindet, senkrecht darauf trifft. An der Decke des Ofens sind Rippen angebracht, die die Hitze möglichst von den äußeren Umrissen des Bettes fernhalten.

Benker (D. R.-P. Nr. 204354 und 204703; Engl. Pat. 1844 von 1907; Franz. Pat. 381863; Amer. Pat. 899284) mischt Bisulfat von der Salpetersäurefabrikation mit feinem Sand oder fein verteilten Silikaten oder wasserfreien Sulfaten von Na, K oder Ca, in solchen Verhältnissen, daß die Masse bei der Erhitzung nicht schmilzt. Man kann daraus Schwefelsäure abdestillieren und behält im Rückstande wasserfreies Na_2SO_4, ohne die Zerstörung des Apparates, die eintritt, wenn man das Bisulfat für sich allein erhitzt. Sein D. R.-P. Nr. 204703 gibt dafür folgende Anweisungen: 100 Tle. neutrales Natriumsulfat und 25 Tle. „Bisulfat", beide gepulvert, werden in einen geheizten Muffelofen eingeführt, wo das Gemisch sofort Schwefelsäure abgibt, ohne zu schmelzen. Wenn die Säureentwickelung aufhört, setzt man wieder 25 Tle. Bisulfat zu, aber ohne weiteres neutrales Sulfat und setzt dieses Verfahren fort, bis man im ganzen 100 Tle. Bisulfat auf 100 neutrales Sulfat verbraucht hat. Jetzt zieht man die Hälfte der Beschickung aus dem Ofen aus und breitet die andere Hälfte darin aus, so daß man mehr Bisulfat zusetzen kann, und geht in dieser Art ohne Zusatz von weiterem neutralen Sulfat weiter. — Die Schwefelsäuredämpfe streichen zuerst durch einen Kühler, wo sich Säure von 55° Bé kondensiert, bis zum Betrage von etwa der Hälfte der vorhandenen Säure. Die aus dem Kühler herauskommenden Dämpfe, bestehend aus H_2SO_4, SO_3 und Wasserdampf, gehen durch ein Koksfilter, worin durch Verwendung von ein wenig Wasserdampf Säure von 40 bis 50° Bé entsteht. — Wenn man wasserfreies SO_3 darstellen will, so müßte man eine besondere Kondensationseinrichtung verwenden, um das Säurehydrat zu kondensieren, und darauf eine zweite Kondensationsanlage zur Verdichtung des im letzten Stadium des Prozesses auftretenden SO_3.

Hunnybun (Engl. Pat. 29254 von 1914; Mitteilung von Stanes und Rogé) erzeugt die zur Zersetzung des Bisulfats erforderliche Hitze durch Verbrennung von Schwefel. Man mischt z. B. 1 Tl. gepulverten Schwefel mit 2 Tln. gepulvertem oder geschmolzenem Natriumbisulfat und röstet das Gemisch in einer offenen Pfanne (?), so daß der Schwefelverbrauch und die Bisulfatsäure ausgetrieben wird, während normales Sulfat zurückbleibt. Die Gase werden wie gewöhnlich gesammelt und ausgenutzt.

Schwefelsäure aus Gips oder Anhydrit.

Die enormen Mengen von Schwefelsäure, die im Gips und Anhydrit in der Natur vorkommen und darin fast ganz wertlos sind, haben viele Vorschläge zu ihrer technischen Verwertung angeregt, welche jedoch nie von irgend welchem Erfolge begleitet waren.

Tilghman (Engl. Pat. vom 1. Februar 1847) leitet Wasserdampf über glühenden Gips; es soll CaO zurückbleiben und SO_3, O und etwas SO_3 entweichen.

Für ein hiermit identisches Verfahren hat Polony im Jahre 1887 ein österreichisches Patent erhalten [1]).

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S 57.

Cary-Mantrand[1]) setzt rotglühenden Gips einem Strome trockener HCl aus (woher nehmen!); es entsteht $CaCl_2$, und SO_2, O und SO_3 entweichen.

O. Siemens[2]) zersetzt ein geschmolzenes Gemenge von Gips und Kochsalz durch Wasserdampf. Es hinterbleibt basisches Schwefelcalcium nebst geringen Mengen von Na_2S, Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$; als Gas entwickeln sich SO_2, HCl und H_2S; um letzteren zu entfernen, wird in die geschmolzene Masse zugleich CO_2 und Wasserdampf eingeleitet. Dieses Verfahren wird von H. L. Buff[3]) in höchst abfälliger Weise kritisiert und gezeigt, daß die beobachtete Zersetzung eigentlich durch das glühende Eisen des Apparates hervorgerufen worden ist.

Kuenzi[4]) schmilzt Gips mit Quarz, Ton, Sand usw. zu einer leichtflüssigen Schlacke, wobei SO_2 und O entweichen.

Frémy machte später denselben Vorschlag; ebenso Archereau[5]), wobei der letztere auch noch den Sauerstoff benutzen wollte.

O. Schott[6]) glüht Natriumsulfat, Gips und Kohle, um dabei als Rückstand eine Fritte für Glasfabrikation zu erhalten; die SO_2 mit den übrigen Gasen soll in einer Bleikammer in Schwefelsäure umgewandelt werden.

Martin[7]) will künstliches Schwefelmetall durch Schmelzen von 1700 Gips, 1000 Eisenoxyd und 500 Kohle in einem Hochofen darstellen, und dieses statt natürlicher Sulfurete abrösten. Er wird dabei aber im besten Falle nur Monosulfuret erhalten, und zwar zu einem viel höheren Preise als der des besten Pyrits.

Scheurer-Kestner (vgl. oben S. 1272) behauptet, daß Calcium- oder Magnesiumsulfat beim Glühen mit Eisenoxyd, am besten mit Zusatz von Flußspat, Schwefelsäureanhydrid abgeben.

Cummings (Amer. Pat. 342785; Engl. Pat. von Lake, 7355, 1886) kalziniert ein Gemisch von Gips und Ton in einem Schachtofen; hierbei entsteht ein hydraulischer Zement, während SO_3, SO_2 und O ausgetrieben und in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure umgewandelt werden sollen (was bei so verdünnten Gasen eben nicht gut angeht).

Basset (Franz. Pat. 331897) macht aus Gips mit Kohle und Teer Klumpen, die in einer Retorte erhitzt werden. Die entweichenden Gase wäscht man mit Wasser; die herauskommende CO_2 wird zur Zersetzung des in der Retorte entstandenen CaS benutzt und der freiwerdende H_2S verbrannt, worauf man die SO_2 in H_2SO_4 umwandelt.

Köhsel[8]) zersetzt mit Kohle reduzierten Gips, also CaS, durch CO_2 und führt die Gase in Bleikammern.

Derselbe Vorschlag ist auch später noch mehrfach gemacht worden, in Verbindung mit besonderen Erfindungen zur Verwertung des Schwefelwasserstoffs, von welchen nur diejenige von Claus und Chance (S. 41) erfolgreich gewesen ist. Bei den gegenwärtigen Schwefelkiespreisen ist aber auch die Anwendung des Claus-Chance-Verfahrens auf Gips ganz aussichtslos.

---

[1]) Barreswil u. Girard, Dict. de Chim. industrielle **1**, 37; Knapp, S. 362. — [2]) Dingl. Journ. **169**, 207; Wagners Jahresber. f. 1863, S. 208. — [3]) Ebenda 1864, S. 170. — [4]) Ebenda 1858, S. 95. — [5]) Ebenda 1865, S. 271. — [6]) Dingl. Journ. **221**, 442. — [7]) Bull. Soc. Chim. **21**, 47; Wagners Jahresber. f. 1874, S. 273. — [8]) Wagners Jahresber. f. 1856, S. 57.

Claus, Baranoff und Hildt (D. R.-P. Nr. 104188) erhitzen Gips mit Kohle in Retorten, wobei die durch die Reaktion:

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

gebildeten Gase bis 90 Proz. CO_2 enthalten. Man läßt diese Gase bei Gegenwart von Wasser auf CaS wirken, so daß $CaCO_3$ und H_2S entsteht. Der H_2S wird in Retorten geleitet, die wasserfreies $CaSO_4$ enthalten und auf Rotglut erhitzt sind, wobei anfangs immer folgende Reaktion auftritt:

$$3CaSO_4 + 4H_2S = 3CaS + 4H_2O + 4SO_2.$$

Wenn aber ein Überschuß von H_2S vorhanden ist, so wirkt dies im naszierenden Zustande auf SO_2, und es bildet sich durch die Dumassche Reaktion freier Schwefel:

$$SO_2 + 2H_2O = 2H_2O + 3S.$$

Bambach u. Co.[1]) verwenden zur Herstellung von SO_2 aus Gips einen Schachtofen, worin die Gipsbrocken von unten oder seitlich durch ein Luft-Gasgemisch nach Art des im Bunsenbrenner entstehenden behandelt werden.

v. Seckendorff zersetzt Gips mit Chlorblei bei 75° zu $CaCl_2$ und $PbSO_4$. Ein Gemenge dieses letzteren Salzes (5 Mol.) mit Salzsäure von 21° (4 Mol.) setzt sich bei 75° fast vollständig um in Chlorblei, das zu einer neuen Operation verwendet wird, und Schwefelsäure, welche man abgießt und konzentriert, mit Verdichtung der übergehenden Salzsäure[2]).

Shanks hat dieses Verfahren für Seckendorff am 9. Oktober 1854 in England patentiert[3]).

Margueritte zersetzt Bleiphosphat mit Salzsäure; dabei entsteht $PbCl_2$ und Phosphorsäure, welche, mit Gips geglüht, sich in Calciumphosphat und Schwefelsäureanhydrid umsetzt. Das Calciumphosphat und das Chlorblei zusammen gekocht, regenerieren Bleiphosphat, neben $CaCl_2$, welches wertlos ist, wodurch die Salzsäure verloren geht[4]).

Bandiner[5]), Fleck[6]), Reinsch[7]) und andere Autoren erwähnen die Verwertung der Gipsschwefelsäure durch Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung, wodurch Ammoniumsulfat entsteht. Dieser Prozeß ist in Frankreich schon lange in Anwendung, wirkt aber nur unvollkommen.

Van Denberg (Amer. Pat. 642390) elektrolysiert Calciumsulfat im geschmolzenen Zustande in Gegenwart von überschüssiger Luft, wobei SO_3 entsteht, das man darauf hydratisiert.

Anzies (Franz. Pat. 420675) erhitzt ein Gemisch von 408 Tln. Gips mit 148 Eisenoxyd bei 800 bis 1500° und leitet das dadurch erhaltene Gemisch von SO_2 und O über Oxyde von Mn, Wo, Mo oder Th bei einer über 200° liegenden Temperatur, um die Vereinigung von SO_2 mit O zu bewirken.

Wedekind u. Co. (D. R.-P. Nr. 232784) rösten ein Gemisch von Gips, Sand und so viel Pyrit, daß die dabei entwickelte Hitze ausreicht, um das $CaSO_4$ durch SiO_2 zu zersetzen. (Das englische Patent ist 20186 von 1910, das französische 419891, das amerikanische mit F. Meyer 1008847.)

Hilbert (D. R.-P. Nr. 207761) erzeugt SO_3, gleichzeitig mit Glas, durch Erhitzung von Calciumsulfat mit Sand und Alkalisulfaten.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1915, S. 282. — [2]) Wagners Jahresber. f. 1855, S. 54. — [3]) Ebend., S. 54, irrtümlich für ein besonderes Verfahren genommen. — [4]) Ebend., S. 58; Engl. Pat. vom 22. Dezember 1854. — [5]) Wagners Jahresber. f. 1858, S. 102. — [6]) Fabr. chem. Prod. aus tier. Abfällen, S. 131. — [7]) Wagners Jahresber. f. 1870, S. 167.

Trey[1]) beschreibt seine Laboratoriumsversuche über Herstellung von Schwefelsäure aus Gips durch Erhitzen mit reiner Kieselsäure oder Sand, auch mit Zusatz von 0,5 Proz. Eisenoxyd In allen Fällen ging die Reaktion ziemlich schnell und faktisch vollständig vonstatten, aber die ausgetriebene Schwefelsäure zerfiel bei der hohen Temperatur des Vorganges in SO_2, O und H_2O, so daß man die Gase einem katalytischen Prozeß unterwerfen müßte, um SO_3 oder H_2SO_4 zu erhalten.

Natho (D. R.-P. Nr. 265835) rührt Gips mit Sand in wenig Wasser an und erhitzt im Autoklaven einige Stunden auf 600 bis 800°, wobei nicht, wie sonst, SO_3 durch Spaltung in SO_2 und O verloren gehen soll.

Cantilena[2]) (Ital. Pat. 413166) mischt fein gepulverten gebrannten Gips und Ton in solchen Verhältnissen, daß das Verhältnis zwischen $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ zu CaO zwischen 0,43 und 0,50 steht. Das Gemisch wird mit wenig Wasser zu Ziegeln geformt, die dann in Öfen derart erhitzt werden, daß die Kohle nicht in direkte Berührung mit der Masse kommt, unter reichlicher Luftzufuhr. Dabei entsteht bei 1000°: $CaSiO_3 + SO_3$; bei 1450°: $CaO + SO_3$; bei 1600°: $Ca_5Si_2O_7$. Daneben entstehen Calciumaluminat und -ferrit, und die gebildeten Schlacken geben einen richtigen Portlandzement. Die bei 500° aus dem Ofen entweichenden Gase werden zur Entwässerung des Gipses (bei 155°) verwendet, ehe sie in den Schwefelsäureapparat gehen.

Schwefelsäure aus Kupfersulfat.

Perry (Engl. Pat. 20063, 1911) behandelt eine Lösung von Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoff, wodurch nach der Reaktion: $CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$ Schwefelsäure frei wird. Der Niederschlag von CuS wird durch die oben erhaltene Schwefelsäure in $CuSO_4$ zurückverwandelt. (Das wäre also in Wirklichkeit ein Verfahren zur Darstellung von konzentriertem aus verdünntem Schwefelwasserstoff, nicht von Schwefelsäure!)

Gewinnung von Schwefelsäure und Eisenoxyd aus Eisenvitriollaugen. C. A. Weeks (Amer. Pat. 1048247). Die Lauge wird in zerstäubtem Zustande in das obere Ende eines schwach geneigten Rotationsofens eingeblasen, der von unten her durch eine Gasfeuerung u. dgl. so hoch erhitzt wird, daß die Zersetzung des Sulfats vollkommen erfolgt, aber das SO_3 noch nicht dissoziiert wird; es wird dann in einem Turme durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure absorbiert.

III. Schwefelsäure durch chlorierende Röstung von Pyriten.

Kenyon und Swindells (Engl. Pat. vom 21. Mai 1872) wollen Chlornatrium oder Chlorkalium mit Pyrit oder Kupferkies rösten und die Röstgase in hohen Türmen mit Salpetersäure oder Chromsäure (!) behandeln, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen und zugleich das Chlor abzuscheiden. Wagner[3]) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß bei diesem Prozeß ja die Schwefelsäure als Alkalisulfat im Rückstande bleiben wird.

Ein mechanischer Röstofen für diesen Zweck ist beschrieben in dem Engl. Pat. 16450 von 1912 von Sutcliffe.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, S. 2375 ff. — [2]) Abstr. Amer. Chem. Soc. 1914, S. 1331. — [3]) Jahresber. f. 1874, S. 272.

IV. Schwefelsäure aus Abfallprodukten [1]).

Die Bedeutung graphischer Methoden zur Wiederauffrischung der Säurebäder in der Praxis bespricht H. Schwarz in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengwesen 1913, S. 288ff. und 313ff.

Abfallsäure von Verzinnungswerken u. dgl. behandelt man nach T. A. Anderson (Engl. Pat. 3505 von 1913) mit überschüssiger Kalkmilch, rührt zwei oder drei Stunden um, läßt den aus Eisenoxydulhydrat, Calciumsulfat und etwas Calciumhydroxyd bestehenden Niederschlag absitzen und pumpt ihn auf Filterpressen. Die dort zurückbleibenden Kuchen läßt man einige Tage liegen, bis das Eisenoxydul vollständig in Hydrosesquioxyd übergegangen ist, und benutzt ihn dann zur Gasreinigung oder zur Darstellung von Gips, je nachdem Eisenhydroxyd oder Calciumsulfat darin vorwiegt.

Aus schwefelhaltigem Petroleum will Eggleston (Standard Oil Co.) nach Amer. Pat. 1018040 durch Erhitzen in einer Retorte auf 250 bis 260° einen kontinuierlichen Strom von fast reinem (über 96 Proz.) Schwefelwasserstoff entwickeln, der nach Befreiung von den Öldämpfen in bekannter Weise zur Darstellung von Schwefelsäure verwendet wird.

Aus Steinkohlengas. Mackenzie (Engl. Pat. 4770 von 1913) führt Steinkohlengas nach Entfernung des Ammoniaks durch mit Eisenoxyd gefüllte Türme, die von außen geheizt sind und worin heiße Luft eingeführt wird, so daß die Schwefelverbindungen des Gases in SO_2 übergeführt werden. Das Gas wird nun in innige Berührung mit Pyritabbränden gebracht, deren Eisenoxyd das SO_2 in SO_3 umwandelt, und dann in einen Gloverturm, eine Bleikammer und einen Gay-Lussacturm geführt.

---

[1]) Die Wiedergewinnung von Schwefelsäure aus dem „Säureteer" von der Raffinierung von Petroleum, Benzol usw. ist schon im 9. Kapitel, S. 1161 beschrieben worden; die Verwertung des „Bisulfats" der Salpetersäurefabrikation zu diesem Zwecke ist auf S. 218 und in den Nachträgen erwähnt.

Dreizehntes Kapitel.

Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation.

I. Abbrände.

Verwendung der Abbrände von nicht kupfrigem Schwefelkies.

Diese Abbrände (vgl. über Zusammensetzung und Analyse derselben oben S. 480 f. und unten S. 1423) werden häufig zum Aufschütten von Wegen gebraucht und geben recht feste, trockene und gleichmäßige Wege, die sich freilich bald zu Staub zerfahren und dann bei nassem Wetter sehr kotig sind. Außerdem wird durch den Regen aus ihnen Eisen- und Zinksulfat ausgelaugt und kann in benachbarte Brunnen gelangen [1]).

Zur Absorption von Schwefelwasserstoff sind diese Abbrände oft in Vorschlag gebracht worden und sollen [2]) als Reinigungsmasse für Leuchtgas und zur Desinfektion von Abtrittsgruben wirklich einige Verwendung gefunden haben. In ausgedehntem Maßstabe wird dies schwerlich der Fall sein, da diese Abbrände lange nicht so energisch absorbierend auf H_2S wirken, wie gefälltes Eisenhydroxyd oder Raseneisenstein, und die Reinigungsapparate daher enorm groß gemacht werden müßten. Eher scheint noch dauernden Erfolg zu versprechen die a. a. O. erwähnte Verwendung bei der Fabrikation von Eisenvitriol, zur Neutralisation der bei der Oxydation bituminöser Schiefer der Braunkohlenformation entstandenen Schwefelsäure, wozu man sonst metallisches Eisen benutzt.

Auch auf nassem Wege hat man damit [oder mit „purple ore“ (s. unten)] Schwefelalkalien zersetzen wollen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen ist dies möglich nach Glühen des Eisenoxyds mit Soda, wo ein Eisenoxydnatron (Natriumferrit) entsteht, welches sehr energisch auf Lösungen von Schwefelalkalien wirkt. Hierauf beruhen u. a. die Sodafabrikationsverfahren von Arrot und Ellershausen [vgl. Bd. III, S. 263 (3. Aufl., 1909)].

Verwendung von angefeuchteten Pyritabbränden zur Absorption von Salzsäuregas aus daran sehr armen Gasen nach Buisine, vgl. Bd. II, 3. Aufl., S. 359.

Polysius (D. R.-P. Nr. 277 854) agglomeriert Abbrände mittels Oberflächenfeuerung auf einem rotierenden Teller oder einer rotierenden Walze, welche die Abbrände zum Sintern bringt.

---

[1]) Sarrazin, Arch. d. Pharm. **209**, 418. — [2]) Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe **1**, 70.

Gewinnung von verschiedenen Eisensalzen.

Buisine (D. R.-P. Nr. 73222) patentiert Behandlung der Abbrände mit heißer, 60gräd. Schwefelsäure. Die von Buisine angenommenen Reaktionen bei Einwirkung von heißer 80proz. Schwefelsäure auf unvollkommen gerösteten Schwefelkies sind folgende:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Fe_2S_3 + 2H_2SO_4 = 2FeSO_4 + S + 2H_2O$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$
$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S$$
$$3H_2S + H_2SO_4 = 4S + 4H_2O.$$

Als Reaktionsprodukte bleiben also schließlich nur übrig, außer Wasserdampf usw., Schwefel und Ferrosulfat, deren Trennung keine Schwierigkeiten bietet.

A. und P. Buisine[1]) finden, daß sich Pyritabbrände, leichter als gewöhnlich angenommen, in Ferrisulfat umwandeln lassen, nämlich durch Mengen mit der nötigen Menge von Schwefelsäure von 60° Bé und Erhitzen auf nicht über 300° C. Die entstehende graue Masse ist kaum löslich in Wasser, wird aber leicht löslich durch Hydratisierung bei etwas erhöhter Temperatur. Das entstehende Produkt ist für viele Zwecke als äußerst billiges Ferrisalz direkt anzuwenden oder kann durch Digestion mit metallischem Eisen in Eisenvitriol umgewandelt werden. — Auch Eisenchlorid läßt sich leicht darstellen, indem man die Salzdämpfe aus Sulfatöfen in Zylinder, die mit Abbränden beschickt sind, streichen läßt, wobei sie unter Temperaturerhöhung absorbiert werden.

Bei Gebr. Schnorf in Uetikon trägt man Kiesabbrände unter stetigem Umrühren in warme 60gräd. Säure (vom Gloverturm) ein. Nach Vollendung der Reaktion wird die Masse in Wasser gelöst und mit Eisenabfällen zu Ferrosulfat reduziert. Zur Kristallisation wird die Lauge auf 35 bis 36° Bé (bei 90° gemessen) eingedampft und mit eingehängten Eisenstreifen erkalten gelassen. Auf diesem Wege wird Eisenvitriol nicht nur billiger, sondern auch viel bequemer (wegen des Wegfalls der lästigen Wasserstoffentwickelung) als durch Auflösen von Eisen und Schwefelsäure hergestellt.

Mills (D. R.-P. Nr. 86589) will Kiesabbrände zu Eisenoxydul reduzieren, um dieses als Malerfarbe oder in der Pharmazie anzuwenden. Die Abbrände werden gesiebt, gemahlen, mit „amorphem“ metallischen Eisen gemengt (vermutlich ist „schwammförmiges“ Eisen gemeint, wie wir es weiter unten kennen lernen werden) und bei Luftabschluß auf Rotglut erhitzt. Die Menge des zu verwendenden metallischen Eisens hängt von dem Prozentgehalte an Fe_2O_3 und Fe_3O_4 in den Abbränden ab; das magnetische Oxyd bedarf einer viel höheren Reduktionstemperatur. Für pharmazeutische Zwecke wird das gewonnene Eisenoxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, durch Natronlauge niedergeschlagen und der getrocknete Niederschlag durch metallisches Eisen reduziert. [Hierbei sind doch einige recht zweifelhafte Punkte! Wirkliches Eisenoxydul, FeO, wird keinesfalls als Endprodukt erhalten werden].

Arnois (Amer. Pat. 413428) will Pyritabbrände dadurch in eine brauchbare Malerfarbe umwandeln, daß er sie bei dunkler Rotglut in einer oxy-

[1]) Compt. rend. **115**, 51 (1892).

dierenden Atmosphäre mit einem Gemische von Calciumcarbonat und Kochsalz in verschiedenen Verhältnissen behandelt. [Vermutlich ließen sich auch andere der bekannten Verfahren zur Behandlung von Kolkothar, S. 1246, hier anwenden, aber nur bei sehr reinen Pyriten, wie bei dem von Aguas Teñidas, wird man ein für solche Zwecke hinreichend reines Produkt erhalten.]

Eine erhebliche Menge von Pyritabbränden wird zur Fabrikation von Eisenzement verbraucht.

Benutzung der Kiesabbrände zur Darstellung von metallischem Eisen.

Früher konnte man die Abbrände von (nicht kupferhaltigem) Schwefelkies nicht zur Darstellung von Eisen benutzen, weil sie wenigstens 4 Proz. Schwefel und häufig noch mehr enthielten. Zu den ersten Versuchen der Verwertung solcher Abbrände in der Eisenindustrie gehört der von der Gesellschaft St. Gobain gemachte. Diese stellte schon 1873 zu Wien Eisen aus nichtkupfrigen Kiesabbränden aus, deren vollständige Entschwefelung durch wiederholte Röstung in dünnen Schichten im Perretschen Ofen erzielt worden war. Zu diesem Zwecke wird abwechselnd je eine Platte dieses Ofens mit Abbränden und eine andere mit frischem Feinkies beschickt; die bei der Verbrennung des Feinkieses sich entwickelnden heißen Gase bestreichen dann die mit den Abbränden bedeckten Platten und bewirken eine Nachröstung[1]).

Seit jener Zeit ist in der Behandlung von Schwefelkies, sowohl in Stücken als in Pulverform, großer Fortschritt gemacht worden, und es gelingt dessen Entschwefelung bis zu weit höherem Grade, aber natürlich nur dann, wenn das Erz rein ist, d. h. wenig oder kein Schwefelzink und Schwefelblei enthält. Man kann solche reine Erze in Stücken bis auf 2,5 oder selbst 2 Proz., und in Pulverform sogar bis unter 1 Proz. Schwefel in den Abbränden ausbrennen, und kann in diesem Falle die letzteren wie gewöhnliche (ziemlich unreine) Eisenerze verhütten. Bei dem schönen Schwefelkies von Aguas Teñidas (S. 76) kann man selbst den Stückkies bis auf 1 Proz. Schwefel und noch darunter abrösten.

In England verlangen neuerdings (1902) die Eisenhütten eine Garantie von nicht über 2 Proz., in Deutschland nicht über 1,5 Proz. Schwefel in den Abbränden.

Um das abgeröstete Erzklein in größeren Mengen im Hochofen verhütten zu können, ohne ihn zu verstopfen, hat man sehr häufig versucht, es mit verschiedenen Materialien einzubinden, jedoch ohne Erfolg. J. Cahen (Engl. Pat. vom 10. Juni 1875) formt die Abbrände mit Teer, Torf und Kalkstein zu passenden Klumpen, die im Hochofen niedergeschmolzen werden; das erhaltene Eisen soll außergewöhnlich rein sein, indem der Schwefel von dem Kalk aufgenommen wird und der Torf zur Bildung von sich verflüchtigendem Phosphorwasserstoff beiträgt. Auch J. L. Bell bindet das Erzklein mit Kalk ein, läßt die daraus geformten Ziegel oder Klumpen durch Erhärten des Kalkes Konsistenz annehmen und verwendet sie dann im Hochofen. Alle solche künstliche Konglomerate werden bei dem großen Drucke im Hochofen doch bald zermalmt und wirken nicht viel besser als das pulverförmige Erz.

[1]) Hofmanns amtl. Bericht **1**, 164 (1875).

Der Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein (D. R.-P. Nr. 61 061) läßt die aus Kiesabbränden dargestellten Preßsteine sintern, um sie besser verhütten zu können. Die gepreßten, noch feuchten Briketts werden in einem Brennofen aufgestellt, dessen Sohle durch darunter angebrachte Kanäle mittels Gasfeuerung (z. B. von Gichtgas) geheizt wird; die Flamme geht dann in den Ofenraum hinein und direkt durch die Steine hindurch. Die Hitze wird weiter durch zwei Koksfeuer gesteigert, deren Flamme ebenfalls direkt durch die Steine hindurchstreicht, und wird schließlich bis auf Weißglut gebracht. (Näheres Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 186.)

Richters[1]) verfolgte die Anwendung der Pyritabbrände in einem Kokshochofen durch die Analyse aller in Frage kommenden Produkte. Wenn der Beschickung auf 38 gerösteten Magneteisenstein und $1^1/_2$ Blackband noch 25,5 Kiesabbrände von der auf S. 487 gegebenen Zusammensetzung, also mit 4,35 Proz. SO_3 und 1,53 S in anderer Form, und 35 Kalkstein beigegeben wurden, so fiel unter besonders günstigen Verhältnissen ein Roheisen von nur 0,022 Proz. Schwefel; bei minder garem Gange des Ofens jedoch (Abnahme der Temperatur im Schmelzraum), obwohl auf 53,5 andere Eisenerze nur 12 Kiesabbrände und 33,5 Kalkstein genommen wurde, zeigte das Roheisen 0,049 — 0,088 — 0,096 — 0,224 Proz. Schwefel. Bei einer dritten Gattierung von 19,2 Kiesabbränden, 46,5 anderen Eisenerzen, 30,1 Kalkstein und 4,2 Kapselscherben schwankte der Schwefelgehalt des Eisens von 0,033 bis 0,060 Proz., bei noch weiterem Zusatze von 3,77 Proz. Kapselscherben kam er auf 0,110 bis 0,146 Proz. In die schwefelärmeren Eisensorten ging immer eine große Menge Silicium ein, bis zu 3,485 Proz.

Die Abbrände von der Röstung des Schwelmer Kieses (vgl. S. 66) sollen namentlich ein vorzügliches Mittel zur Darstellung von Bessemerroheisen abgeben, da sie äußerst wenig Phosphor und Kupfer enthalten, welcher letztere für die Qualität des Stahles sehr schädlich ist. Nach F. Schmidt[2]) hatten Rückstände von Schwelmer Kies folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	90,547	65,056 Fe
Eisenoxydul	0,520	
Doppelt-Schwefeleisen	0,574	
Schwefelblei	0,142	
Schwefelkupfer	0,026	
Manganoxydul	0,463	
Tonerde	1,448	
Kalk	0,388	
Magnesia	0,220	
Schwefelsäure	1,110	
Phosphorsäure	0,035	
Kieselsäure	3,447	
Wasser	0,897	
	99,817	

Paur (D. R.-P. Nr. 8730) behandelt die gemahlenen Abbrände mit einer Lösung von übermangansauren Alkalien, durch welche Natriumsulfat und MnO_2 entstehen sollen. Das erstere wäscht man aus, und der Rückstand gibt dann ein manganhaltiges, schwefelfreies Eisenerz (das wohl recht teuer käme!).

[1]) Dingl. polyt. Journ. **199**, 292; Wagners Jahresber. f. 1871, S. 21. — [2]) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1878, S. 68.

Henzel (D. P.-Anm. H, Nr. 12573) mischt Röstrückstände von Schwefelkies u. dgl. mit einer passenden Menge (5 bis 40 Proz.) von Tonpulver und etwas Wasser und wirft das Gemisch mit der Schaufel oder nach Formung in Ziegel in den Hochofen ein. Durch eine oberflächliche Schmelzung des Tonerdesilikats wird das Erzpulver zusammengehalten, bleibt aber porös und für die reduzierenden Gase zugänglich. [Es ist schwer begreiflich, daß eine so einfache Anwendung längst bekannter Maßregeln, wie das „Einbinden" von pulverigen Erzen mit Ton, bis zur Auslegung des Patentgesuches gedeihen konnte.]

Wüst (D. R.-P. Nr. 82120) versetzt die Kiesabbrände mit 7 Proz. Wasserglas, preßt das Gemisch und setzt es bei mäßiger Temperatur der Einwirkung von Kohlensäure aus, wodurch Kieselsäure und Natriumcarbonat entsteht. Die Kieselsäure wirkt verkittend; das Natriumcarbonat vermehrt die Schmelzbarkeit der Schlacke und verhindert durch Bildung von Schwefelnatrium, daß der in den Abbränden enthaltene Schwefel in das Roheisen übergeht.

Die Duisburger Kupferhütte (D. P.-Anm. D, Nr. 6242) mischt die Abbrände mit gemahlenem Hammerschlag oder ähnlichen Schlacken, eventuell auch mit Kalk, formt die Masse in Ziegel oder andere Stücke und trocknet sie auf einer Tenne. Je nachdem man Kalk verwendet oder nicht, braucht man 5 bis 20 Proz. Schlacken. Das so erhaltene Produkt ist konsistent genug für die Verwendung in Hochöfen und infolge der Beimischung von Schlacke auch porös, für die reduzierenden Gase zugänglich.

In England werden hartgepreßte Ziegel aus „purple ore" ohne Einbindematerial hergestellt, besonders für den Gebrauch in Siemens-Martin-Hochöfen [1]).

Simmersbach und Schulz [2]) besprechen Störungen, die zuweilen beim Verarbeiten von Kiesabbränden im Hochofen eintreten. Außer hoher Basizität der Schlacke ist eine möglichst hohe Temperatur in der Schmelzzone von größter Wichtigkeit für eine ausreichende Entschwefelung des Roheisens. Auch die Menge der Schlacke ist von Bedeutung. Ein hoher Gehalt an Schwefelcalcium im Möller steigert die Schmelztemperatur der erfolgenden Schlacke nicht erheblich.

Zum Brikettieren von Abbränden behufs Verwendung in Hochöfen usw. verwenden Schwarz und Lourié ein Gemisch von Eisenportlandzement, granulierter Hochofenschlacke und Glaubersalz.

Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Frankfurt a. M. (D. R.-P. Nr. 210742 und 241644) feuchten die Abbrände mit einer Eisensulfatlösung oder mit verdünnter Schwefelsäure an, mischen mit Brennstoff und verkitten das Gemisch.

Brück, Kretschel u. Co. (D. R.-P. Nr. 271822; Franz. Pat. 459425) verwenden als Bindemittel für Kiesabbrände den bei der Trockengasreinigung der Hochofengase fallenden Staub, sogenannten Gasfilterstaub, und härten die Briketts durch Behandlung mit gespanntem Dampf. So erhält man schon mit Zusatz von 5 bis 10 Proz. Bindemittel Briketts, die allen Anforderungen bei der Verhüttung genügen. (Das Verfahren ist besonders für Feinerze, Kiesabbrände usw. bestimmt.)

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 9. — [2]) Stahl u. Eisen **32**, 1254.

Savelsberg (D. R.-P. Nr. 268093) bewirkt das Sintern von oxydischen Hüttenprodukten, insbesondere Kiesabbränden und Hochofenflugstaub, durch Beimischung von Kohlengrus und Zusatz von Wasserdampf zu der von unten nach oben hindurchgeblasenen Preßluft, in dem Maße, daß die oberen Schichten immer feucht bleiben und durch den Wasserdampf Wassergas gebildet wird, dessen Verbrennung ein rasches Sintern des Gutes begünstigt.

Die Bayerische Aktiengesellschaft für chemische und landwirtschaftliche Fabrikate in Heufeld (D. R.-P. Nr. 254480) verarbeitet die Kiesabbrände in Schachtöfen durch chlorierende und sulfatisierende Röstung. Die Öfen sind unten durch zwei kegelstumpfförmige Trichter abgeschlossen; eine zentrale, kühlbare Welle trägt Rührarme und eine Schnecke zur Abführung des Röstgutes. Unten wird Luft unter $^1/_2$ Atm. Überdruck eingeführt; die Abgase werden oben unter ständiger oder stoßweiser Drosselung abgeführt. Die gerösteten Abbrände fallen in einen in einer luftdicht abgeschlossenen Kammer stehenden Wagen.

Mewes (D. R.-P. Nr. 154584) brikettiert Kiesabbrände für die Verwendung in Hochöfen durch Verwendung von Torfabfällen u. dgl.

Cornette (Franz. Pat. 409001) beschreibt ebenfalls die Herstellung von Kiesabbrandbriketts für Hochöfen.

Die Elektrischen Zinkwerke zu Duisburg-Hochfeld (D. R.-P. Nr. 173103) entschwefeln zinkhaltige Kiesabbrände auf den Herden eines Flammofens, unter Verwertung der Gase von dem der Feuerbrücke zunächst liegenden Herde. Die Abbrände werden zuerst auf den entfernteren Herd gebracht, wo der Schwefel ausgetrieben wird, und kommt dann auf den ersten Herd, wo sie mit einem Reduktionsmittel (Kohlenstoff in irgend welcher Form) gemischt werden. Wenn hier das Zink ausgetrieben worden ist, steigert man die Hitze bis zum Schmelzen der Masse, die man dann absticht. Anstatt die entschwefelten Abbrände von dem zweiten Herde auf den ersten hinüber zu schaffen, kann man sie auf demselben liegen lassen und die Art der Feuerung in der Art ändern, daß der zweite Herd die frischen Feuergase empfängt und der erste Herd die von dem zweiten kommenden Gase.

Die Internationale Wasserstoff-Aktiengesellschaft in Frankfurt (D. R.-P. Nr. 220889) verwendet Pyritabbrände, nachdem sie durch Ausglühen vollständig von Schwefel und flüchtigen Metallen befreit worden sind, zur Darstellung von Wasserstoff, da sie infolge ihrer Porosität und Schwerschmelzbarkeit leicht zu metallischem Eisen reduziert werden können. Nach dem D. R.-P. Nr. 244733 derselben Firma verwendet man zur Reduktion des Eisenoxyds ein möglichst wasserstoffreiches Wassergas, statt des sonst gebräuchlichen Generatorgases, weil aus dem Kohlenoxyd des letzteren infolge der Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ stets etwas Kohlenstoff entsteht, der sich auf dem Eisen absetzt und bei dessen nachfolgender Behandlung mit Wasserdampf zur Verunreinigung des Wasserstoffs führt. Man führt das Verfahren in stehenden, U-förmigen Eisenretorten aus, die durch Generatorgas auf etwa 800° erhitzt werden, und erhält so ein Gas von 98 Proz. H_2, das 10 bis 20 ₰ pro Kubikmeter kostet. Das Verfahren wird bei den deutschen (Kölner) und österreichischen Luftschiffertruppen angewendet. Die Kiesabbrände haben vor dem sonst verwendeten Eisenglanz den Vorteil, daß sie auch nach längerem Gebrauche ihre Festigkeit behalten, und wegen ihrer

großen Porosität der Einwirkung des Wasserdampfes eine sehr große Oberfläche darbieten.

Nach Chem.-Ztg., Rep. 1911, S. 496 verarbeiten einige oberitalienische Werke schon seit Jahren Kiesabbrände nach dem Verfahren von Carcano im elektrischen Ofen. Die Herstellungskosten von 1 t Roheisen kommen auf 48 ℳ; das Eisen enthält 0,039 bis 0,058 Proz. S, 0,063 bis 0,075 Proz. P und 2 bis 4,5 Proz. Si.

Buddeus (D. R.-P. Nr. 273 277) beschreibt ein u. a. auch zum Rösten und Sintern von Kiesabbränden bestimmtes Verfahren, wobei der Brennstoff in dem Röst- oder Sintergut in säulenförmigen, senkrechten, parallel zum Luftstrome gerichteten Schichten angeordnet ist.

Statistisches. In Deutschland wurden im Jahre 1912 809 485 t Kiesabbrände erzeugt und 351 744 t verhüttet.

Gewinnung von Zink und Zinksalzen aus Kiesabbränden.

Zinkhaltigen Kies, z. B. denjenigen von Meggen, kann man in den Kiesöfen nie so gut wie reines Erz entschwefeln, da das Zinksulfat zu seiner Zersetzung zu große Hitze beansprucht. Die Abbrände von solchen Erzen enthalten sowohl zu viel Schwefel, als auch zu viel Zink, als daß sie ohne besondere Behandlung zur Entfernung dieser Beimengungen in der Eisenindustrie verwertet werden könnten. Hierauf bezieht sich das Verfahren von P. W. Hofmann [1]) zur Verwertung der Abbrände von Meggener Schwefelkies. Er fand, daß sich diese sehr schwer entschwefeln ließen und daß dies von einem Zinkgehalte herrühre, welcher manchmal bis 6 Proz. steigt. Das Zink ist in den Abbränden als Sulfat enthalten, welches sich bekanntlich erst in sehr hoher Temperatur zersetzt. Man kann den Zinkvitriol daraus durch methodische Auslaugung mit Wasser von 40° gewinnen, aber verunreinigt mit Eisenvitriol und daher schwer verkäuflich; dagegen gelingt die Lösung sämtlicher Schwierigkeiten, wenn man den Laugen von 1,25 Vol.-Gew. für jedes Äquivalent der darin enthaltenen Schwefelsäure ein Äquivalent Kochsalz zusetzt und auf 30° erwärmt, wodurch man Laugen von 1,38 Vol.-Gew. erhält; beim Erkalten kristallisiert Glaubersalz in solchen Massen aus, daß es alle Unkosten deckt. Die Mutterlauge enthält Chlorzink mit mehr oder weniger Kochsalz, Eisenvitriol, Zinkvitriol und Glaubersalz. Beim Eindampfen auf 54° Bé = 1,60 Vol.-Gewicht scheiden sich aber sämtliche fremden Salze aus, und es bleibt Chlorzink zurück, mit nur Spuren von Sulfaten und Eisen, welches in fester oder flüssiger Form in den Handel gebracht wird, namentlich zum Imprägnieren der Eisenbahnschwellen. Die Rückstände vom Auslaugen der Sulfate usw. werden aus den Auslaugekästen entfernt und einige Tage zum Trocknen an der Luft liegen gelassen, wobei sie zum großen Teil in Staub zerfallen; beim Durchwerfen durch ein Sieb findet man, daß das Durchfallende fast schwefelfrei ist, während die gröberen zurückbleibenden Stücke noch viel Schwefel (jedenfalls als Monosulfuret) enthalten. Die Eisenrückstände können bei günstigen Transportverhältnissen ebenfalls im Hochofen verwendet werden.

In Außig verarbeitete man früher den auf ganz ähnliche Weise gewonnenen rohen Zinkvitriol durch Zusatz von Chlorcalcium (von der Schwefel-

[1]) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure **18**, 521.

regeneration aus Sodarückstand) auf gefällten Gips für Papierfabriken und Chlorzink. Diese Fabrikation hat jedoch schon längere Zeit, angeblich wesentlich aus Mangel an Absatz, aufgehört.

Creutz[1]) gibt an, daß das Verfahren von Hofmann keine weitere Verbreitung erlangt habe, weil die Reaktion nicht so glatt vor sich gehe, als dies dort hingestellt sei. Das in der Chlorzinklauge zurückbleibende Natriumsulfat ist bei der Verwendung zur Imprägnierung von Holz schädlich. Ebensowenig konnte man durch Vermischen der Lösungen von Chlornatrium und Zinksulfat in der Kälte, wie sie in dem amerikanischen Patent 236051 vorgeschrieben ist, gute Ergebnisse erhalten. Diese Schwierigkeit wird durch die Bildung von Doppelsalzen von Zink und Natrium verursacht. Man wendet daher am besten Chlorcalcium (vgl. oben) in folgender Weise an. Die Kiesabbrände werden solange wie möglich der Verwitterung überlassen, um die Eisen- und Manganverbindungen, sowie die schweflige Säure zu oxydieren. Man laugt sie dann aus und erhält aus 3 Proz. Zink enthaltenden Abbränden eine Lösung von Zinksulfat vom Vol.-Gew. 1,16, welche fast ganz eisenfrei ist und nur Spuren von Mangan und Kobalt enthalt. Diese Lauge wird mit Chlorcalciumlauge, wie sie vom Weldon-Verfahren abfällt, vom Vol.-Gew. 1,116 vermischt, indem man ein wenig Zinksulfat im Überschuß läßt. Es entsteht ein Niederschlag von Gips, den man abfiltriert. Die klare Lauge, vom Vol.-Gew. 1,075, wird in einer eisernen Pfanne mit Oberfeuer verdampft, wobei man ein wenig Chlorkalk zur Ausfällung von Mangan und Kobalt im Zustande von Superoxyden zusetzt. Bei einer Konzentration von 1,5 sind die letzten Spuren von Gips niedergeschlagen und die klare Lauge enthält nur Chlorzink mit ein wenig Zinksulfat, nicht mehr, als bei Auflösung von Bruchzink in käuflicher Salzsäure entsteht. Dieses Verfahren hat den Nachteil, Brennmaterial zur Abdampfung der Lauge zu erfordern, aber es liefert eine zur Imprägnierung von Holz vollkommen geeignete Lauge. Man kann die Abdampfkosten sparen, wenn man die rohe Chlorzinklauge auf Zinkhydroxyd (für Reinigung von Sodarohlauge von Sulfid) behandelt, indem man Kalk zusetzt und den Niederschlag durch ein Sandfilter abfiltriert.

Egestorffs Salzwerke (D. R.-P. Nr. 23712) reinigen Kiesabbrände von Zink durch Verwitterung und Auslaugung. Zu der Lauge setzen sie Calcium- oder Baryumcarbonat und behandeln sie mit einem Luftstrome. In diesem Falle wird das Eisen rasch niedergeschlagen, und man erhält einerseits ein zinkfreies Eisenoxyd, andererseits ein eisenfreies Zinksalz.

Die Königshütter Berg- und Hüttenverwaltung (D.R.-P.Nr.28465) unterwirft zinkhaltige Abbrände der chlorierenden Röstung und laugt mit schwacher Salzsäure aus. Nötigenfalls wird die Lauge entkupfert und so weit abgekühlt, daß Glaubersalz auskristallisiert. Das Zink bleibt in der Mutterlauge und wird auf bekannte Art (vermutlich hauptsächlich als kristallisierter Zinkvitriol) verwertet.

Kosmann[2]) erklärt, daß alle bis dahin vorgeschlagenen Verfahren zu obigem Zwecke von zweifelhaftem ökonomischen Werte seien.

Die Aktiengesellschaft für chemische Industrie in Schalke gewinnt aus den Abbränden von westfälischem Schwefelkies durch chlorierende

[1]) Chem. Ind. 1883, S. 258. — [2]) Fischers Jahresber. 1886, S. 268.

Röstung und Auslaugen eine Zinklösung, welche mit Schwefelbaryumlösung (aus Schwerspat dargestellt) versetzt, die bekannte, aus Baryumsulfat und Schwefelzink bestehende Malerfarbe Lithopon liefert, das als ungiftiger Ersatz für Bleiweiß viel gebraucht wird. Das auf diesem Wege erzeugte Lithopon war 1902 in Düsseldorf ausgestellt.

Kellner (Engl. Pat. 7028 von 1901) gewinnt Zink aus Kiesabbränden, indem er diese mahlt, mit wässeriger schwefliger Säure behandelt, um das Zink in Bisulfit überzuführen, dieses durch Oxydation mit Luft in Sulfat verwandelt, das letztere durch Chlornatrium oder Chlorkalium in Chlorid überführt und dann das Zink durch Elektrolyse abscheidet.

Herberts (D. R.-P. Nr. 38780) behandelt zinkhaltige Pyritabbrände in einem eisernen Kessel mit gespanntem Dampf, wodurch Zink- und Eisensulfat in Lösung gehen, während Eisenoxyd im Rückstande bleibt. In einem weiteren Patente (Nr. 41333) gibt er einige Verbesserungen hierzu an.

Riemann[1]) (D. R.-P. Nr. 38070) behauptet, daß bei dieser Behandlung nur ein Drittel des Zinks in Lösung gehe. Er kehrt deshalb zu der chlorierenden Röstung zurück, setzt aber noch Ferrisulfat hinzu, welches er durch Behandlung von gemahlenen Pyritabbränden mit heißer Schwefelsäure erhält. Man macht ein Gemisch aus Abbränden mit 8 bis 10 Proz. rohem Ferrisulfat von 15 bis 18 Proz. Kochsalz und röstet dies mehrere Stunden lang in einem Flammen- oder Muffelofen unter Luftzutritt bei einer 500° C nicht übersteigenden Temperatur. Das Produkt kann man mit Wasser allein, ohne Zusatz einer Säure, auslaugen; der ausgewaschene Rückstand enthält nur 1 bis 1,5 Proz. Zink, 0,3 bis 0,6 Proz. Schwefel und 55 Proz. Eisen und ist daher ein brauchbares Eisenerz. Die Lauge enthält alles im Erz vorhandene Kupfer, Chlorzink und Natriumsulfat. Man kann nach seiner Angabe diese Salze nicht durch Eindampfen auf das Vol.-Gew. 1,53 trennen, wobei sich Doppelsalze von Zink und Natrium bilden, wohl aber durch Konzentration der auf 1,32 bis 1,36 eingedampften Lauge im luftverdünnten Raume. Durch dieses Verfahren solle die Verwertung der bis dahin so lästigen Abbrände von deutschem Schwefelkies wirklich erreicht werden.

Perino (D. R.-P. Nr. 46748) macht ein inniges Gemenge von Abbränden mit Ferrinitrat und setzt dies mäßiger Wärme aus; bei etwa 50° entweichen salpetrige Dämpfe und Zinksulfat wird gebildet, während das Schwefeleisen weniger leicht angegriffen wird. Der Prozeß wird bei 150 bis 200° zu Ende geführt. [Es wird sich schwerlich bezahlt machen, auch wenn man die Salpetersäure möglichst regeneriert.]

Man hat auch den elektrischen Strom zur Niederschlagung des Zinks aus den nach den erwähnten Verfahren erhaltenen Zinklösungen anzuwenden versucht, aber dies scheint nicht zu rentieren.

Wikander (D. R.-P. Nr. 158087) läßt durch die Abbrände bei einer Temperatur von etwa 550° Salzsäuregas für sich oder gemischt mit Luft streichen, um das Zink in Chlorid zu verwandeln, das durch Auslaugen gewonnen wird. Nach diesem Verfahren kann man die Abbrände in Form von Stücken verwenden, also das Mahlen ersparen, da gasförmiges HCl viel besser als flüssige Salzsäure eindringt; auch wirkt ersteres viel weniger auf die Eisenverbindungen als die flüssige Säure. Die geringe Menge des in Lösung

[1]) Fischers Jahresber. 1887, S. 510.

gehenden Eisens kann man durch Zusatz von Zinkoxyd niederschlagen. Auf diesem Wege hat man Abbrände mit einem Gehalte von 5 bis 7 Proz. Zink in vorteilhafter Weise behandelt, indem man 90 Proz. des vorhandenen Zinks mit einem Aufwande von 5 bis 7 Proz. HCl erhielt. Nach dieser Behandlung sind die jetzt von Zink und Schwefel befreiten Abbrände bereit zur Verhüttung im Hochofen.

Thwaites (Engl. Pat. 27515 von 1906) laugt die zinkhaltigen Abbrände mit Wasser aus und verwendet die Lösung immer wieder von neuem, bis sie genügend konzentriert ist, wobei man nötigenfalls mit Luft oxydiert; das Kupfer wird dann durch Brucheisen niedergeschlagen. Aus der so erhaltenen Zinklösung wird das meiste Ferrosulfat durch Kristallisation entfernt; das übrige Eisen kann man durch Zinkoxyd oder durch kaustisches oder kohlensaures Alkali niederschlagen. Derselbe Erfinder (Engl. Pat. 27426 und 27427 von 1907) setzt zu der Flüssigkeit, mit oder ohne Entfernung des Kupfers, Zinkoxyd oder Zinkcarbonat oder beides, oxydiert dann durch Luft oder ein geeignetes Oxydationsmittel, trennt die Lösung von dem entstandenen Niederschlage, setzt ein geeignetes Sulfid zur Niederschlagung von Ca, Pb, As, Sb und Cd zu, entfernt den Niederschlag und setzt ein geeignetes Sulfid in einer zur Niederschlagung des sämtlichen Zinks als ZnS nicht ausreichenden Menge zu. Nachdem dieses weiße ZnS entfernt worden ist, kann man schließlich den Rest des Zinks und etwa vorhandenes Mn, Ni und Co durch ein lösliches Sulfid entfernen. Nach seinem D. R.-P. Nr. 218870 soll man aus der von dem ZnS getrennten Flüssigkeit das Kobalt durch Behandlung mit einem oxydierenden Agens gewinnen.

Kaiser (D. R.-Pat. Nr. 189313) treibt das Zink aus Kiesabbränden durch passende Behandlung mit reduzierenden Gasen in einem elektrischen Ofen in metallischer Form aus; das Eisen bleibt im Ofen in metallischer Form zurück.

Edelmann (D. R.-P.-Anm. E. Nr. 11865) entfernt das Zink aus den Abbränden durch sulfatisierende Röstung in Schachtöfen mit dachförmig liegender Füllung, über die die fein gemahlenen Abbrände herunterrieseln, während man von unten SO_2 einleitet und die nötige Erhitzung durch Heizröhren in dem unteren Teile des Ofens bewirkt.

Siemens und Halske (D. R.-P. Nr. 233252) setzen zu den Abbränden Kochsalz, entfernen das gebildete Natriumsulfat durch Ausfrieren aus der Lösung, schlagen das Zink durch Calciumcarbonat nieder, sammeln das entstehende Zinkcarbonat, verwandeln es durch Schwefelsäure in Sulfat und gewinnen aus diesem das Zink durch Elektrolyse.

Die Metals Extraction Corporation Lim. (D. R.-P. Nr. 224922) extrahiert das Zink aus Kiesabbränden durch eine wässerige Lösung von SO_2, die bei einem Druck von mindestens einer Atmosphäre damit gesättigt ist.

Schmidt und Desgraz (D. R.-P. Nr. 261307 und 261800) schmelzen die zinkhaltigen Abbrände mit geeigneten Flüssen und filtrieren die Schmelze durch ein Filter aus metallischem Eisen, wodurch ein praktisch bleifreies Zink gewonnen wird.

Uebbing[1]) trennt das Zink aus Kiesabbränden auf trockenem Wege, 1. durch reduzierendes Schmelzen im elektrischen Ofen; 2. durch reduzierendes

[1]) Metall und Erz **10**, 607; Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, Ref., S. 90.

Rösten der Abbrände in einem Vakuumofen, wobei im Rückstande Eisenschwamm bleibt und das Zink als kompaktes Metall oder als Zinkstaub gewonnen wird.

Van Endert und König[1]) bewirken eine vollständige Gewinnung von Zink aus den Kiesabbränden durch Zusatz von gebrannter Tonerde und Spateisenstein.

Buddeus (D. R.-P. Nr. 278064) versetzt die Laugen, nach Ausfällung des Kupfers durch Eisen, mit so viel Basen oder Carbonaten, daß alles Eisenoxydul und Zinkoxyd ausgefällt wird. Man trocknet den Niederschlag bei Luftzutritt und löst aus dem aus Eisenoxyd, Zinkoxyd und Calciumsulfat bestehenden Produkte das Zinkoxyd durch Säuren heraus.

Gewinnung von Thallium und Selen aus Kiesabbränden.

In dem Flugstaube und Kammerschlamme vieler Schwefelkiese sind von seltenen Elementen Selen und Thallium enthalten. Das erstere hat bis jetzt sehr wenig industrielle Anwendung gefunden, obwohl für photometrische Zwecke die merkwürdige Eigenschaft des kristallinischen Selens, mit der Intensität des Lichtes seine elektrische Leitungsfähigkeit zu verändern, benutzt worden ist.

Das Thallium dagegen wird wenigstens hin und wieder schon in etwas größerem Maßstabe dargestellt und dürfte z. B. als Material für optisches Glas eine gewisse Verwendung finden, wo es die Alkalien ersetzt und infolge seines außerordentlich hohen Atomgewichtes (204) zusammen mit Mennige und Quarzsand das spezifisch schwerste und daher am meisten lichtbrechende Glas gibt, das man bis jetzt hat darstellen können (Lamy).

Die Darstellung des Thalliums geschieht nach Schaffner[2]) aus dem Flugstaube von Meggener Kies, der sich in der von ihm geleiteten Fabrik in einer großen gemauerten Kammer absetzte, ohne der Einwirkung salpetriger Dämpfe ausgesetzt zu sein, da die Salpetersäure erst in den Kammern zugesetzt wurde. Er ist durch Eisenoxyd rot gefärbt, enthält viel arsenige Säure, Ferrisulfat, etwas Zinkoxyd, Bleioxyd, Spuren von Antimon und Silber, Thalliumsulfat usw. [Carstanjen[3]) fand darin 3,5 Proz. Thallium.] An den Wänden der Kammer saßen Kristalle der von Reich entdeckten Verbindung von arseniger Säure mit Schwefeltrioxyd. Der Flugstaub wird mit Dampf ausgekocht, am besten mit Zusatz von etwas Schwefelsäure, da ein Teil des Thalliums als basisches Sulfat zugegen zu sein scheint und der Auflösung entgehen würde. Nach dem Absitzen wird das Klare abgehebert und durch Baumwollenzeug filtriert, der Rückstand noch einmal ausgekocht. Aus den Flüssigkeiten wird nun durch Salzsäure das Thallium als Chlorür ausgefällt. Der noch sehr unreine, rötlich gefärbte Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Eintragen in heiße konzentrierte Schwefelsäure in Sulfat verwandelt; man erhitzt so lange, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Das Sulfat wird in Wasser gelöst, filtriert und abermals mit Salzsäure gefällt, wobei das Thalliumchlorür jetzt ziemlich rein

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1914, S. 124. — [2]) Wagners Jahresber. 1871, S. 1. — [3]) Ebend. 1868, S. 10.

ausfällt. Wenn es noch nicht rein genug, namentlich stark arsenhaltig ist, so muß man die Operation noch einmal wiederholen. Um alles Arsen zu entfernen, leitet man in die Lösung des Thalliumsulfats Schwefelwasserstoff ein, der das Arsen mit geringen Mengen von Thallium fällt; aus der von dem Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit wird das Thallium mit Salzsäure als ganz reines Thalliumchlorür gefällt und wie oben in Sulfat verwandelt. Letzteres wird nun zu metallischem Thallium reduziert, indem seine Lösung in einer Porzellan- oder Tonschale mit metallischem Zink einige Stunden digeriert wird. Der erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser gewaschen, zwischen Filtrierpapier gepreßt und im Eisen- oder Porzellantiegel eingeschmolzen, wobei zur Verhütung von Oxydation Wasserstoff oder Leuchtgas eingeleitet wird; man darf nicht zu stark erhitzen, um Verflüchtigung zu vermeiden. Das dem Quecksilber ähnliche geschmolzene Metall wird in Papierformen zu Stängelchen gegossen. Aufbewahrt wird es in luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, wobei man das Glas schließt, während das Wasser noch kocht; aber dieses reagiert doch nach kurzer Zeit etwas alkalisch. (Am besten hält es sich in einer Lösung von Zinksulfat, nach Privatmitteilung von Herrn Schaffner.) Auch in Form von sehr schönen Kristallen kann man das Thallium nach Wöhlers Verfahren erhalten; man hängt in die Thalliumlösung ein Becherglas mit abgesprengtem Boden, welches unten mit Blase zugebunden ist. Es wird bis zum Niveau der äußeren Lösung mit Wasser gefüllt, in dieses eine Zinkplatte gehängt und die letztere mit einem Platindrahte verbunden, welcher in die Thalliumlösung taucht und unterhalb der Blase spiralförmig zusammengebogen ist.

Krause[1]) bemerkt, daß die Umsetzung des Thalliumchlorürs mit konzentrierter Schwefelsäure bei größeren Mengen eine sehr unangenehme Arbeit sei. Er hat aber gefunden, daß man durch eine schwache Lösung von kristallisiertem Natriumsulfat (von 3 bis 5° Bé) die Umwandlung schnell und vollständig bewirken kann. Er laugt den Flugstaub in einem Fasse mit Wasser und Dampf aus, hebert die geklärte starke Lauge in ein zweites Faß ab und versetzt die Lösung von Thalliumsulfat darin mit Salzsäure; das Thalliumchlorür setzt sich sehr schnell ab, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt, z. B. durch einen Luftstrom. Man zieht nach kurzer Ruhe die klare Flüssigkeit ab, füllt das Faß mit reinem Wasser auf, wärmt mit Dampf an und setzt so viel kristallisiertes Natriumsulfat zu, daß die Lauge obige Stärke von 5° Bé zeigt. Nach starkem Umrühren und vollständiger Umsetzung hebert man die Lauge in ein wieder tiefer aufgestelltes Faß ab, säuert sie mit Schwefelsäure schwach an und fällt das Thallium mit Zink aus; der Schwamm wird, wie oben von Schaffner beschrieben, mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, stark gepreßt und geschmolzen. Dieses Verfahren gestattet, ohne direktes Feuer und in kontinuierlicher Weise zu arbeiten.

Sehr ausführliche Mitteilungen über Thallium hat Nietzki[2]) gemacht. Er fand in dem Flugstaube der Fabrik von Curtius in Duisburg, die mit Meggener Kies arbeitete, 0,1 bis 0,2 Proz. Thallium, ausnahmsweise bis 1 Proz. Die Fällung des Thalliums als Tl Cl ist unvollständig; obwohl das in 500 Tln. kalten Wassers lösliche Tl Cl in einem großen Salzsäureüber-

[1]) Dingl. polyt. Journ. **217**, 323; Wagners Jahresber. f. 1875, S. 5. — [2]) Wagners Jahresber. f. 1876, S. 4.

schusse, wie man ihn bei seiner Fällung anwendet, viel weniger löslich ist, so bleiben doch auch dann noch 10 Proz. alles Thalliums in der Mutterlauge. Durch Jodkalium kann man dagegen das Thallium viel vollständiger als TlJ abscheiden, und zwar schon aus verdünnteren Flugstaublösungen. Man fällt deshalb sowohl die Mutterlaugen von der TlCl-Fällung als die verdünnteren Flugstaubauszüge nachträglich noch mit KJ. Durch Kochen der TlJ-Niederschläge mit Schwefelnatrium wird das Jod als NaJ wiedergewonnen, das entstehende unlösliche Tl_2S mit dem TlCl weiter auf Tl_2SO_4 verarbeitet, und dann das Thallium selbst aus dessen Lösung durch Elektrolyse gewonnen, um das Produkt nicht durch die Beimengungen des Zinks zu verunreinigen. Man kann dann auch gleich rohes Thalliumsulfat anwenden, während sonst die direkte Fällung mit Zink sehr lästig ist, wegen Entwickelung von Arsenwasserstoff und Reduktion von Eisenoxydsalzen, wobei der entstehende Eisenvitriol als Kruste das Zink bald überzieht und untätig macht. Selbst zur volumetrischen Bestimmung von Thallium wendet Nietzki das Jodkalium an; doch dürfen die Lösungen nicht zu verdünnt sein. Die Methode von Stolba[1]), aus konzentrierten Flugstaubauszügen einen Thallium-, Tonerde- oder Eisenalaun auskristallisieren zu lassen, eigne sich nur für ungewöhnlich thalliumreiche Substanzen.

Wöhler[2]) sagt, daß man die Thalliumgewinnung sehr vereinfachen könne, wenn man aus dem Chlorür das Metall unmittelbar durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kohle reduziert. Auf 20 Tle. Chlorür nimmt man 8 Tle. trockene Soda und 1 Tl. Kienruß, die man nach dem Mischen in einem Tontiegel bei mäßiger Rotglut zusammenschmilzt. Ein kleiner Verlust findet dabei durch Verdampfen von etwas Chlorür statt, kann aber vielleicht vermieden werden, wenn man das Gemisch mit Wasser anrührt, trocknet und dann schmilzt.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt, welche Fahluner Schwefel (beim Rösten von Erzen erhalten) verwendete. Auch im vulkanischen Schwefel kommt es vor, z. B. nach Phipson 0,264 Proz. in den Solfataren Neapels[3]); am meisten noch in den kiesigen Erzen, namentlich am Harz, so daß der Flugstaub und Kammerschlamm der Fabriken zu Mansfeld und Oker die beste Quelle dafür ist. Das Selen kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor, worüber auf die chemischen Lehrbücher verwiesen werden muß. Sein Volumgewicht wird angegeben von 4,26 bis 4,8, Schmelzpunkt 400°, Siedepunkt etwa 700°. Es kommt überall in den Rohmaterialien nur in sehr geringen Mengen vor, ist aber durch seine charakteristischen Reaktionen leicht zu entdecken, und konzentriert sich ungemein in dem Schlamme und Flugstaube (s. oben S. 599). In dem Schlamme einiger Harzer Fabriken soll bis 10 Proz. Selen enthalten sein, in dem Flugstaube der Eislebener Fabrik 9 Proz.; man gewinnt davon jährlich einige Zentner[4]). Über französische selenhaltige Schwefelsäure berichten Kuhlmann, Personne und Scheurer-Kestner[5]); vgl. auch Lunge[6]) und Davis[7]) und oben S. 1052.

---

[1]) Wagners Jahresber. f. 1874, S. 1. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 74; Wagners Jahresber. f. 1873, S. 5. — [3]) Chem. News V, 337. — [4]) Böttger und Kemper, Wagners Jahresber. f. 1860, S. 169. — [5]) Ebend. 1872, S. 246. — [6]) Chem. Ind. 1883, S. 128. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 158.

In dem Schlamme kommt das Selen in freiem Zustande vor, weil die beim Rösten entstehende selenige Säure durch die schweflige Säure reduziert wird.

Otto[1]) digeriert den durch Auslaugen mit Wasser vorläufig gereinigten Schlamm mit Salpetersäure und Salzsäure zur Oxydation des Selens und dampft dann mit Schwefelsäure bis zur Verjagung der ersteren Säuren ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und fällt aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfit erst einen weißen Niederschlag von Quecksilberchloroselenit, dann aus dem Filtrate durch mehr Ammoniumsulfit und Schwefelsäure das Selen selbst. Auch aus dem quecksilberhaltigen Niederschlage kann man noch das Selen gewinnen durch Oxydation mit Salpetersäure, Verdampfen, Neutralisieren mit Soda, Schmelzen mit Salpeter, Kochen mit Salzsäure, um SeO_3 zu SeO_2 zu reduzieren, und Fällen des Selens aus der Lösung durch SO_2.

Nach Liebe[2]) zieht man die oxydierte und mit Schwefelsäure eingedampfte Masse mit Wasser aus, neutralisiert mit Soda in geringem Überschusse, dampft zur Trocknis ein, vermischt den Rückstand mit dem gleichen Gewichte Salmiak, röstet die Masse in einer Porzellanschale, wobei der Salmiak die SeO_2 reduziert, und laugt mit Wasser aus, wobei reines Selen zurückbleibt.

Böttger zieht das Selen aus dem mit Wasser ausgewaschenen Kammerschlamme mit einer konzentrierten Lösung von neutralem Natriumsulfit aus und filtriert in verdünnte Salzsäure, welche das Selen sofort niederschlägt[3]).

Bei Otto (a. a. O.) finden sich noch verschiedene andere Darstellungsarten des Selens; eine neuere Beschreibung gibt Nilson[4]) über die Verarbeitung des Fahluner Kammerschlammes auf Selen. Man kann diesen nicht gut nach der von Otto angegebenen Methode verarbeiten, sondern wendet besser Cyankalium an, wobei man für 2 Tle. angewendeten Cyankaliums 1 Tl. Selen erhält. Man braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium bei 80 bis 100° zu digerieren, bis eben seine rote Farbe in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, zu filtrieren und Salzsäure der Lösung zuzusetzen; das Selen fällt sofort in kirschroten Flocken aus, indem die frei gemachte Selencyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Blausäure zerlegt; der zugleich gelöste Schwefel aber bleibt als Rhodanwasserstoff in Lösung. Das so erhaltene Selen enthält nur ein wenig Kupfer, Eisen und vielleicht Spuren von Quecksilber; rein erhält man es durch Lösen in Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbad zur Trockne, Sublimieren des erhaltenen Anhydrids im trockenen Luftstrome und Behandlung seiner Lösung mit schwefliger Säure und Salzsäure.

Kienlen[5]) zeigte, daß das Selen, welches durch die Schwefligsäure im Gloverturme reduziert wird, sich in der Schwefelsäure auflöst, der es bisweilen eine blutrote Farbe mitteilt. Wenn man die Säure mit der dreifachen Wassermenge verdünnt, so wird das Selen niedergeschlagen. Gloverturmsäure enthält bis 17,3 mg, Kammersäure 23,3 mg Selen auf das Kilogramm. Wenn

[1]) Lehrb. d. Chem., 4. Aufl. **1**, 633. — [2]) Wagners Jahresber. f. 1860, S. 178. — [3]) Dingl. polyt. Journ. **176**, 405; Wagners Jahresber. f. 1865, S. 223. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1719; Wagners Jahresber. f. 1875, S. 294. — [5]) Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 440.

man solche Schwefelsäure zur Salzsäurefabrikation benutzt, so verflüchtigt sich das Selen mit der Salzsäure und setzt sich in den ersten Vorlagen als ein rötlicher Schlamm ab, welcher 41 bis 45 Proz. Se enthält, während die Salzsäure bis zu 21,4 mg Se im Kilogramm enthält. Man kann das Selen aus dem Schlamm durch Chlor ausziehen, welches es zu seleniger und Selensäure oxydiert. Wenn die rote Farbe zerstört ist, wird die Masse filtriert, das Filtrat mit Salzsäure gekocht und das Selen durch Natriumsulfit niedergeschlagen.

Bornträger[1]) fand in dem roten Schlamme aus Gloverturmsäure (aus Rio Tinto-Kies dargestellt) nach dem Waschen und Trocknen 12,60 Proz. Se (zusammen mit 76,30 Proz. $PbSO_4$ usw.). Er erhielt daraus das Selen durch Erhitzen in Tonretorten bis zu starker Rotglut unter Luftabschluß, in Form eines schwarzen, metallischen Sublimats, welches von arseniger und seleniger Säure durch Waschen mit starker Ätznatronlauge befreit wird.

Divers und Shimosé[2]) fanden in Schwefelsäure aus japanischem Schwefel 0,37 g Tellur und 0,15 g Selen im Liter, und in dem Absatz aus derselben Säure 10,5 Proz. Selen und 1,2 Proz. Tellur. Shimosé[3]) beschreibt auch das von ihm zur Ausscheidung des Selens und Tellurs angewendete Verfahren, nämlich Neutralisation des Absatzes mit Soda, Entfernung des Selens durch Digestion mit starker Cyankaliumlösung bei mäßiger Wärme (zuerst in der Kälte), Verdünnung der Mischung mit Wasser und Erhitzen bis beinahe zum Kochen. Die Lösung, welche das Selen enthält, wird mit Salzsäure behandelt, um das Selen abzuscheiden; auf der anderen Seite gibt der Absatz, welcher nach dem Abgießen der Cyankaliumlösung zurückgeblieben ist, das Tellur ab, wenn man ihn mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure behandelt und durch die so erhaltene Lösung Schwefelwasserstoff streichen läßt.

Koch (D. R.-Pat. Nr. 167457) behandelt den Kammerschlamm mit Schwefelsäure von 50°Bé und Kaliumpermanganat bei 50 bis 60°, setzt NaCl zu, verdünnt, filtriert und schlägt aus dem Filtrate das Selen durch Reduktionsmittel nieder.

Das von Littmann angegebene (von L. Deutsch herrührende) Verfahren zur Gewinnung von Selen aus dem Schlamme von Glovertürmen, ist schon früher (S. 1052 f.) beschrieben worden.

Threlfall[4]) reinigt Selen durch Auflösung in Salpetersäure, Wegkochen der überschüssigen Säure, Sublimation des Selendioxyds, Auflösen desselben in Wasser, Filtrieren der Lösung, Niederschlagung des Selens durch Reduktion mittels HCl und SO_2, Waschen mit Wasser, Wiederverwandlung des Se in SeO_2 und Sublimation desselben in einem Luftstrome, um etwaige Spuren von Tellur zu entfernen. Nach dieser Behandlung zeigt das Selen absolut kein Quecksilber, nur 0,00038 Proz. Arsen und weniger als 0,01 Proz. SeO_2.

Klason und Mellquist (Schwed. Pat. 35177) gewinnen Selen durch Filtration der Röstgase zwischen den Brennern und den Türmen durch ein dichtes Filter aus Asbest u. dgl., aus dem es dann durch Erhitzen oder Auslösen entfernt wird.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **247**, 505. — [2]) Chem. News No. 1256. — [3]) Ebend. No. 1260. — [4]) Proc. Royal Soc. **79**, 167; Chem. Zentralbl. 1907, **2**, 124.

Die Verwendung des Selens als Färbmittel für Natriumkalziumgläser bespricht Fenaroli [1]).

Statistisches über Selen. In den Vereinigten Staaten wurden im Jahre 1910 10674 Pfund (zu 453 g) Selen als Nebenprodukt von der elektrolytischen Kupferraffinierung gewonnen; 1911 mehr, aber genaueres wird darüber nicht angegeben [2]).

Verschiedene Salze.

G. Krause (D. R.-Pat. Nr. 55676) will den Flugstaub von Blenderöstöfen mit Wasser auslaugen und aus dem in Lösung gehenden Zink- und Eisensulfat mit kohlensaurem Natron, Kalk oder Ammoniak, das Zink und Eisen als Carbonat ausfällen, oder aber die Lösung erst mit Baryumnitrat und aus der neuen Lösung das Zink und Eisen wie oben fällen.

II. Die Gewinnung von Kupfer aus den Pyritabbränden.

Man kann diese Fabrikation eigentlich nicht als Nebenarbeit bei der Schwefelsäurefabrikation betrachten, sondern mit ebenso großem, wenn nicht größerem Rechte, die letztere als Nebenzweig der Kupfergewinnung ansehen, insofern als in den kupferhaltigen Erzen der Wert des Kupfers denjenigen des in ihnen enthaltenen Schwefels meist überwiegt; freilich tritt, was die Endprodukte betrifft, der Wert des Kupfers gegen den der Schwefelsäure meist bedeutend in den Hintergrund. Selbst in den großen englischen Fabriken wird nur noch in wenigen Fällen die Extraktion des Kupfers aus den Abbränden in demselben Werke wie die Fabrikation der chemischen Produkte vorgenommen; die erstere ist in einigen großen Hütten konzentriert, die in den Mittelpunkten der chemischen Industrie errichtet worden sind, und denen die Pyritabbrände von einer ganzen Reihe von Fabriken geliefert werden. Eine der größten Pyrit-Bergwerksgesellschaften, die Tharsis Sulphur and Copper Extracting Company, liefert ihr Erz überhaupt an die Konsumenten nur unter der Bedingung, daß die Abbrände wieder an die Kupferhütten derselben Gesellschaft zurückgehen. Ein ähnliches Werk ist z. B. von einer Anzahl rheinischer Fabriken zu Duisburg gegründet worden, ebenfalls basierend auf der Extraktion spanischer kupferhaltiger Kiesabbrände.

Obwohl nun also die Gewinnung des Kupfers aus dem eigentlichen Rahmen der Schwefelsäure- und Sodafabrikation heraustritt, so ist sie doch in ganz England mit derselben auf das innigste verknüpft und besteht auch in Deutschland ein ähnliches Verhältnis zum großen Teile. Eine Beschreibung dieses Gegenstandes scheint also hier am Platze zu sein.

Der Kupfergehalt der hier in Betracht kommenden Erze (über die man oben S. 63 ff. vergleiche) ist meist so gering (selten über 4 Proz.), daß eine Verhüttung derselben auf gewöhnlichem Wege meist gar nicht lohnend erscheint. Die Gewinnung des Kupfers wird erst dadurch ermöglicht, daß zunächst die erste nötige Hüttenoperation, das Rösten, nicht in der Art vorgenommen wird, daß die Röstgase in die Luft gehen, sondern unter Verarbeitung derselben in einem Kammersysteme auf Schwefelsäure, so daß also auch der in den Erzen enthaltene Schwefel die Unkosten bezahlen hilft.

[1]) Chem.-Ztg. 1912, S. 1149. — [2]) United States Mineral Resources for 1911, I, 977.

Damit ist es jedoch nicht abgetan. Auch die Röstrückstände (Abbrände) sind noch zu arm an Kupfer, um auf gewöhnlichem Wege verhüttet zu werden; allenfalls geht es noch an, sie auf „Stein" zu schmelzen, durch Zusatz von etwas ungeröstetem Pyrit, Quarzsand und Rohschlacke, und diesen den Kupferhütten zur weiteren Verarbeitung zu übergeben; aber es kommt dabei nur ein Teil des Kupfers zu gute, und die Kosten werden nicht viel mehr als gedeckt. Sobald die Mengen des auf diese Weise in den Handel kommenden armen Erzes größer wurden, konnte an eine Verwendung auf diesem Wege nicht mehr gedacht werden. Andere Übelstände beim Steinschmelzen, wie sie sich zu Oker ergeben haben, sind weiter unten angeführt.

Es tritt daher (seit 1865) in diesem Falle immer die Extraktion des Kupfers auf nassem Wege (hydrometallurgische Kupfergewinnung) ein. Diese ist schon seit unvordenklicher Zeit aus den durch Verwitterung der Erze entstandenen Grubenwässern durch Niederschlagung mit metallischem Eisen geschehen, als Zementkupfer, aber die Methoden, um das Kupfer absichtlich in solche Verbindungen zu versetzen, daß es zur Auflösung und nachheriger Niederschlagung befähigt wird, gehören sämtlich erst der neueren Zeit an. Genaue Beschreibungen der früheren Methoden findet man in Percys Metallurgie, bearbeitet von Knapp, **1**, 445 (1863); neuere Methoden in Stölzels Metallurgie **1**, 714 und in Hofmanns amtlichem Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, **1**, 885 (der betreffende Artikel ist von Bruno Kerl); auch auf die meisten Jahrgänge von Wagners und Fischers Jahresbericht muß in dieser Beziehung verwiesen werden.

Da ein spezielles Eingehen auf alle je vorgeschlagenen oder wirklich ausgeführten nassen Kupferextraktionsmethoden dem Zwecke dieses Werkes fern liegt, so sei in bezug auf dieselben auf die oben genannten Quellen verwiesen, und es wird hier nur diejenige Methode beschrieben, die seit einer Reihe von Jahren ausschließlich zur Verhüttung der Kiesabbrände von Schwefelsäurefabriken dient, nämlich die chlorierende Röstung und nachherige Fällung durch Eisen. Wie es scheint, findet der so interessante, von Schaffner herrührende, aber gewöhnlich nach Hunt und Douglas benannte Auslaugungsprozeß mit Eisenchlorür in den Schwefelsäurefabriken und den direkt von ihnen ressortierenden nassen Kupferhütten keine Anwendung, und muß deshalb auch in dieser Beziehung auf die Literatur verwiesen werden.

Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen her von Hunt (Engl. Pat. 8356 vom 21. Jan. 1840), namentlich aber von Longmaid (Engl. Pat. 9496 von 1842 und 10004 von 1844). Der Letztere beschrieb schon ganz genau die Grundzüge des Verfahrens, so wie es heute ausgeübt wird, freilich mit der Absicht, das Glaubersalz und Chlor zu Hauptprodukten zu machen, und arbeitete es auch praktisch im großen aus, so daß man ihn ohne Frage als den Begründer der nassen Kupferextraktion ansehen muß. Nachdem kleine Abänderungen des Verfahrens noch patentiert worden waren (z. B. von Gossage, Nr. 13177 von 1850), tritt das Verfahren mit großem Eklat als „neues" im Jahre 1856 auf, wo Bechi in Florenz und Haupt aus Freiberg es zum Zugutemachen der Erze zu Capanne-Vecchie anwendeten[1]). Recht bezeichnend ist es, daß noch 16 Jahre nach Longmaid ein so ausgezeichneter Metallurg wie Gruner das Verfahren so schief beurteilen konnte, daß er

[1]) Wagners Jahresber. f. 1858, S. 68.

meinte, der Erfolg des von ihm für neu gehaltenen Bechischen Prozesses sei weniger dem Einflusse des Kochsalzes als dem feineren Zermahlen zuzuschreiben.

Das Verfahren von Bechi und Haupt wurde auf den Namen von Hähner als Nr. 571 von 1856 in England patentiert und zeichnet sich vor dem Longmaidschen nur durch viel größere Kompliziertheit aus, indem man dreimal statt einmal röstet, ist daher auch längst verlassen worden. Schaffner[1]) erweiterte 1862 die Kenntnisse über das Verfahren; hauptsächlich aber geschah dies durch die in England im großen durchgeführten Versuche von Phillips, Henderson, Tennant u. a.

Die erste Anwendung des Eisenschwammes rührt von Gossage[2]) her; später wird sie wieder von Aas[3]), und ein Jahr später noch einmal von G. Bischof[4]) patentiert.

Heutiges Verfahren. Das in England allgemein übliche Verfahren ist namentlich in folgenden Publikationen beschrieben worden: Clapham[5]); Wedding und Ulrich[6]); Lunge[7]); Gibb[8]). Ein zusammenfassender Bericht darüber ist von Bode[9]) gegeben worden. Von Interesse sind auch die von Jurisch[10]) veröffentlichten Notizen von C. A. Mebus, insbesondere für die Gewinnung des Silbers. Das zu Natrona bei Pittsburg im Betrieb stehende Verfahren und die Apparate dafür beschreibt Clemmer in „Mineral Industry“ **8**, 197 und **9**, 283. Kothny[11]) beschreibt seine Untersuchungen über die bei der chlorierenden Röstung von Kiesabbränden vor sich gehenden chemischen Prozesse. Nach ihm liegt die beste Rösttemperatur bei 500 bis 600°.

Die folgende Beschreibung ist teils auf obige Aufsätze, teils auf weitere Wahrnehmungen des Verfassers gegründet. Ferner ist die Publikation von Bräuning über die Unterharzer Hüttenprozesse[12]) ausführlich benutzt worden. Neuere Veröffentlichungen, wie z. B. diejenige von Eggleston[13]), haben nichts Wesentliches hinzugefügt.

Die drei wichtigsten Erzsorten, die in den englischen Schwefelsäurefabriken zur Anwendung kommen, enthalten sämtlich 47 bis 49 Proz. Schwefel und haben folgenden Gehalt an Kupfer und Silber:

	Kupfer (Proz.)	Silber (Unzen pro Tonne)
Rio Tinto	3,80	1,20
Tharsis	3,50	0,75
San Domingos (Portugal)	3,70	0,75

(Es sei hier ein für allemal bemerkt, daß bei den edlen Metallen die „Unze“ nicht das gewöhnliche Handelsgewicht = $^1/_{16}$ Pfund = $437^1/_2$ grains = 28,350 g bedeutet, sondern die „ounce Troy“ von 480 grains = 31,104 g, wovon 32666 auf die englische Tonne gehen.)

[1]) Siehe bei Percy-Knapp, S. 452; Kerls Metall. Hüttenkunde, 2. Aufl., **2**, 591; Wagners Jahresber. f. 1862, S. 119; 1871, S. 139. — [2]) Dingl. polyt. Journ. **154**, 395. — [3]) Wagners Jahresber. f. 1862, S. 133. — [4]) Ebend. 1863, S. 153. — [5]) Chem. News **23**, 26; Wagners Jahresber. f. 1871, S. 134. — [6]) Zeitschr. f. d. Berg- u. Hüttenw. **19**, 298; Wagners Jahresber. f. 1872, S. 152. — [7]) Dingl. polyt. Journ. **204**, 288; **214**, 466; **215**, 54 und 229; **219**, 323; Wagners Jahresber. f. 1872, S. 170; 1875, S. 188 u. 307; 1876, S. 175. — [8]) Chem. News **31**, 165 und verschiedene privatim gedruckte Vorträge in der Tyne Chemical Society. — [9]) Dingl. polyt. Journ. **231**, 254, 357, 428. — [10]) Chem. Ind. 1894, S. 378. — [11]) „Metallurgie“ 8, 389 ff. (1911). — [12]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staat 1877, S. 156. — [13]) Fischers Jahresber. f. 1886, S. 170.

Die „ordinären Kupfererze“ zu Oker im Unterharz bestehen im allgemeinen aus 60 Proz. Schwefelkies, 23 Proz. Kupferkies, 6 Proz. Blende, 2 Proz. Bleiglanz, 9 Proz. Gangart (ausführliche Analyse S. 131 f.).

Der Schwefelgehalt in den Abbränden, so wie sie von den Schwefelsäurefabriken geliefert werden, wechselt außerordentlich; so gut wie nie unter 2 Proz. sinkend, steigt er andererseits selbst über 10 Proz. Letzteres ist freilich sehr schlechte Arbeit; aber 4 bis 5 Proz. Schwefel wird schon für gute Arbeit gehalten, und so viel ist auch in der Tat für den Kupferextraktionsprozeß nötig; selbst bis zu dem $1^1/_2$fachen des Kupfergehaltes darf der Schwefelgehalt steigen, aber nicht höher. Zu Oker liefert man die Abbrände mit 5 bis 8 Proz. Schwefel und 6 bis 9 Proz. Kupfer für die nasse Extraktion ab. Wenn der Pyrit von den Schwefelsäurefabriken zu gut gebrannt ankommt, so setzen die Kupferhütten noch etwas frischen (ungebrannten) Pyrit zu, um genügend Schwefel für das erste Stadium ihres Prozesses zu haben.

Die Zusammensetzung der Kiesabbrände, wie sie den Kupferhütten zugehen, wird durch folgende Analysen von Gibb gezeigt:

	Rio Tinto	Tharsis	San Domingos	Ytteroen
Kupfer } berechnet als	1,65	1,50	1,55	1,01
Eisen } Cu_2S und F_2S_3	3,64	3,23	3,76	3,33
Schwefel }	3,53	3,15	3,62	3,10
Kupferoxyd	2,75	2,56	2,70	0,39
Zinkoxyd	2,02	0,55	0,47	6,46
Bleioxyd	0,47	0,70	0,84	0,06
Silber	0,0037	0,0023	0,0023	—
Kobaltoxyd	0,007	0,032	0,033	—
Wismutoxyd	0,013	0,010	0,013	—
Kalk	0,20	0,25	0,28	2,30
Eisenoxyd	77,40	77,00	78,15	68,06
Schwefelsäure SO_3	6,10	5,25	5,80	6,56
Arsensäure As_2O_5	0,24	0,17	0,25	0,05
Unlösliches	1,45	5,85	1,85	8,74
	99,47	100,25	99,32	100,06

Phillips gibt für die Abbrände von San Domingos-Erz folgende Zusammensetzung:

Schwefel	3,66
Arsen	0,25
Eisen	58,25
(= 83,0 Eisenoxyd)	
Kupfer	4,14
Zink	0,37
Kobalt	Spur
Blei	1,24
Kalk	0,25
Unlösliches	1,06
Feuchtigkeit	3,85
Sauerstoff und Verlust	26,93

Wedding und Ulrich fanden in Proben von Widnes (a) und Hebburn (b):

	Schwefel		Kupfer	
	a	b	a	b
Überhaupt	4,12	3,75	4,08	5,75
Davon mit Wasser zu extrahieren	43	37	46	26,1
„ „ Salzsäure zu extrahieren	55	59	22,2	13,3
Im Rückstande	2	4	31,8	60,6
	100	100	100	100

Nach Hjelt enthalten die Abbrände von spanischem Pyrit 0,19 Proz. Arsen.

Die Abbrände zu Oker zeigten im Durchschnitt einer monatlichen Betriebsmethode:

Kupfer (hauptsächlich als CuO vorhanden)	7,83	Proz.
Eisen (vorherrschend als Fe_2O_3)	40,53	„
Blei (als PbO)	2,09	„
Silber	0,008	„
Zink (als Zinkoxyd)	1,95	„
Mangan (als Mn_3O_4)	0,40	„
Schwefel	3,80	„
Schwefelsäure (entsprechend 3,8 S)	9,51	„
Tonerde	4,43	„
Sonstige Gangart	11,65	„

Der Schwefel ist jedenfalls größtenteils an Eisen gebunden, nämlich als ungeröstete Erzpartien, wie man sie beim Zerschlagen bisweilen als Kerne wahrnehmen konnte. Die Schwefelsäure ist teils an Kalk, teils an Metalloxyde gebunden, und zwar, wie man aus den bekannten Vorgängen bei den Röstprozessen schließen darf, in erster Linie an CuO und ZnO, in zweiter Linie an FeO oder Fe_2O_3. Hieraus ergibt sich folgendes als die wahrscheinlichste Zusammensetzung obiger Abbrände:

Kupferoxyd	9,80	Proz.
Eisenoxyd (entsprechend 37,2 Proz. Eisen)	53,14	„
Schwefelkies (entsprechend 3,8 Proz. Schwefel)	7,13	„
Bleioxyd	2,25	„
Silber	0,008	„
Zinkoxyd	2,43	„
Manganoxyd	0,57	„
Schwefelsäure	9,51	„
Tonerde	4,43	„
Sonstige Gangart	11,65	„
	100,918	Proz.

Diese Abbrände wurden früher in 2 m hohen Schachtöfen (Krummöfen) zu gute gemacht, wobei man schon beim ersten Schmelzen auf einen reichen (55proz.) Kupferstein und etwas Schwarzkupfer hinarbeitete. Bei dem bedeutenden Eisenoxydgehalt der Abbrände konnte man höhere Öfen wegen ihrer zu energisch reduzierenden Wirkung nicht anwenden. Die Schattenseiten der Krummofenarbeit waren nun: kurze Dauer der Schmelzkampagnen — 48 bis 72 Stunden —, hoher Verbrand und relativ bedeutende Metallverluste durch Flugstaubbildung und Verschlackung des Kupfers. Man ist deshalb später zu dem englischen nassen Extraktionsverfahren übergegangen.

Die Abbrände werden zunächst fein gemahlen, entweder durch Walzwerke oder Kollermühlen, und dabei gleich mit der erforderlichen Menge Chlornatrium (gewöhnlich in seiner billigsten Form, als Steinsalz) gemischt. In den mit Handarbeit betriebenen Öfen schwankt der Zusatz von Chlornatrium von 10 bis 20 Proz.; im Durchschnitt beträgt er 15 Proz. Dagegen bei Anwendung der unten zu beschreibenden Öfen mit Drehherd und mechanischer Bearbeitung braucht man nur $7^1/_2$ Proz. Salz vom Gewichte der Abbrände. Die gemahlene Mischung wird durch einen mit Drahtnetz bedeckten Zylinder gesiebt; auf jeden laufenden Zoll (25 mm) kommen acht Maschen. Das im Siebe Zurückbleibende kommt unter die Mühle zurück und muß ganz durchgemahlen werden, damit die Mischung immer eine bestimmte Zusammensetzung habe. Wenn eine ganze Partie feingemahlen ist, wird sie durch Elevatoren in „Hunde“ gestürzt und auf Schienenbahnen über die Röstöfen geführt.

Zu Oker mischt man die Abbrände mit 15 Proz. (früher 20 Proz.) Staßfurter Kalisalz (Carnallit) und mahlt auf 2 mm Korngröße. Im Staßfurter Salz sind Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und Wasser beim Röstprozesse wirksam.

Nach Clemmer ist es am besten, ein Drittel der Abbrände nur grob zu mahlen, bis sie durch ein Sieb von 3 mm Maschengröße gehen, die anderen zwei Drittel ganz fein zu mahlen, beides miteinander und mit dem Salz zu mischen (etwa 1 Schaufel Salz auf 8 Abbrände) und dieses Gemisch nun in den Röstofen zu geben. Man vermeidet dadurch die Bildung einer schleimigen Masse in den Auslaugegefäßen, die für die Laugerei sehr hinderlich ist, sowie andererseits die unvollkommene Chlorierung bei zu grobem Korn.

Die chlorierende Röstung wird in Öfen von sehr verschiedener Konstruktion vorgenommen. Man kann diese in folgende Klassen einteilen:

1. Gewöhnliche Flammöfen, ähnlich z. B. den Sodaöfen, waren anfangs gebräuchlich, sind aber schon längst aufgegeben worden.

2. Flammöfen mit Gasfeuerung (angewendet namentlich in Lancashire, zu Widnes, Runcorn usw.). Diese sind in den Fig. 546 bis 549 illustriert.

Drei Generatoren liefern das Gas für acht Röstöfen; das Gas strömt aus dem Hauptkanale in den quer über die Breite des Ofens hindurchlaufenden Kanal *E*, steigt von da durch fünf, einzeln mit Schiebern regulierbare Kanäle *G* aufwärts, geht durch die Züge *F* unter die Sohle des Ofens und von da direkt über das Röstgut hinweg, durch den Fuchs *M* nach dem Schornstein *L*. [Vor diesem sollte ein Kondensationsturm eingeschaltet werden!] Die Verbrennungsluft wird durch je zwei Reihen von Öffnungen mit Schiebern eingeführt, die in den beiden Giebelwänden angebracht sind, in der Art, daß die eine Reihe mit den Zügen unter dem Ofen, die andere mit dem Raume über der Feuerbrücke kommuniziert. Man kann dadurch die Verbrennung so regulieren, daß noch unverbranntes Gas bis über die Feuerbrücke gelangt und erst dort entzündet wird. *HH* sind die Arbeitsöffnungen zur Bearbeitung und Entleerung des Ofens, *K* Beschickungsöffnungen im Ofengewölbe, verschlossen durch lose Eisenplatten und darüber gestreutes Erzpulver, *I* Verankerungsplatten. Jeder solcher Ofen faßt 2250 kg Erz. Diese Öfen werden auch zu Oker angewendet; die hier gebräuchlichen Öfen sind bei Bräuning (Taf. VII) gezeichnet und hier in den Fig. 550

bis 553 (S. 1442 ff.) wiedergegeben. Sie verarbeiten in 24 Stunden je zwei Chargen à 2500 kg, also zusammen 5 t Abbrände. Es bedeutet hier *f* den Hauptkanal für das Gas, welches in die fünf unter der Ofensohle hinlaufenden Kanäle *g*

Fig. 546.

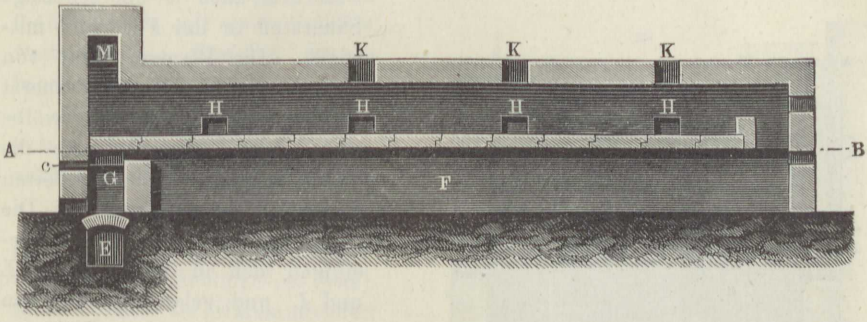


Fig. 547.

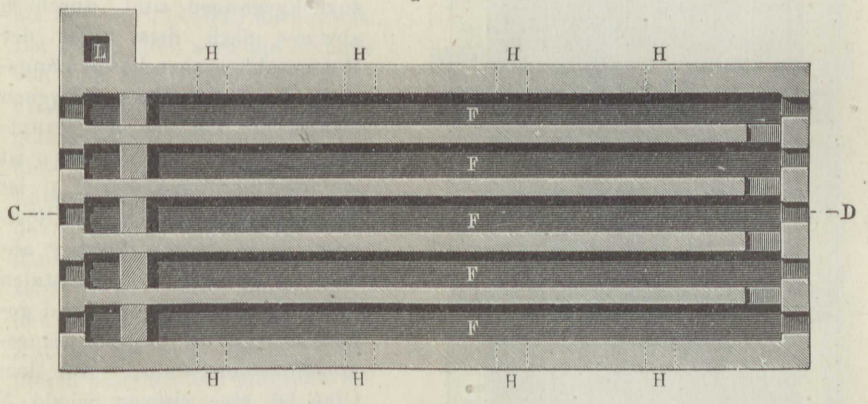


Fig. 548.

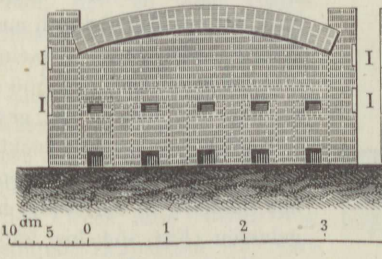
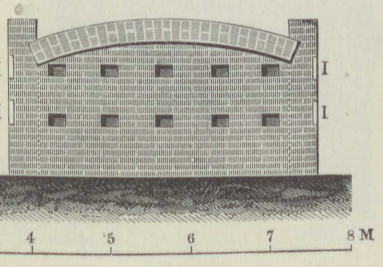
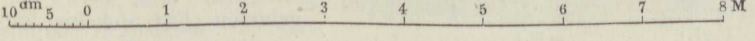


Fig. 549.



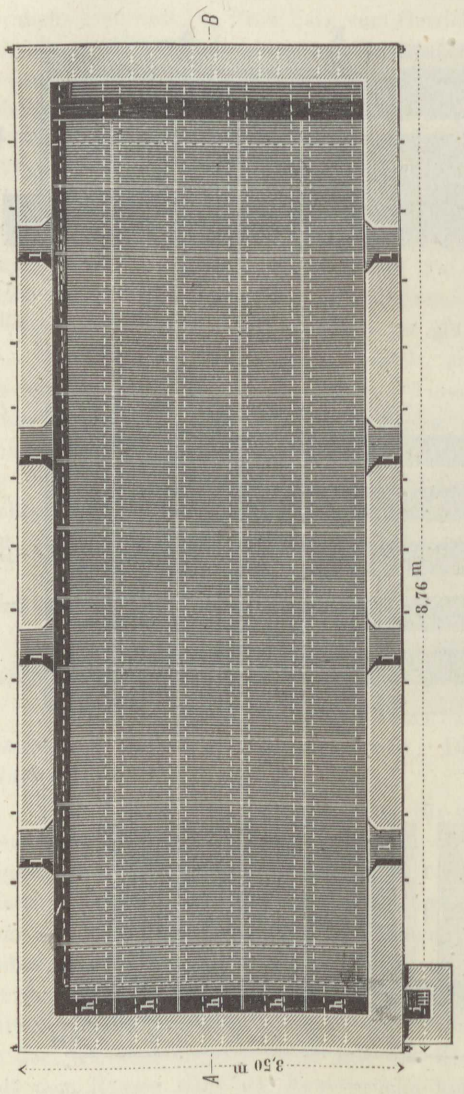


eintritt; *h* sind die Schlitze zur Einführung der atmosphärischen Luft, *i* der Fuchs zur Abführung der gemischten Feuer- und Röstgase in den Kondensationsturm, *l* die vier Arbeitsöffnungen, *m* die Beschickungstrichter.

3. Muffelöfen (gebraucht in allen Fabriken der Tharsis Sulphur and Copper Company, sowie auch in Deutschland). Fig. 554 bis 556 (S. 1445). Hierbei kommt die Flamme mit dem Röstgute nicht direkt, sondern nur durch das Mauerwerk der Sohle und des Gewölbes hindurch in Berührung. Der Arbeitsraum selbst ist die Muffel *G* mit den einander gegenüberliegenden

Arbeits- und Auszugstüren *M*. Ihr Boden wird gebildet durch die Tonfliesen, welche die Feuerzüge *VL* bedecken; ihre Decke durch ein dünnes Gewölbe. Das Erz liegt darin in dünnen Schichten und empfängt die zu seiner Röstung notwendige Luft nur durch die Arbeitstüren *M*, während bei den übrigen Ofentüren auch der überschüssige Sauerstoff in der Feuerluft mitwirkt. Die Flamme zieht von dem zweiteiligen Roste *H* zuerst durch *I* über das Muffelgewölbe weg, dann abwärts unter die Muffel in je drei zu beiden Seiten liegende Kanäle V_2 und V'_2. Die Gase von je drei Kanälen vereinigen sich in einem Zuge *L* und *L'* und gelangen, nachdem sie in entgegengesetzter Richtung zurückgegangen sind, durch *m* abwärts nach dem unter der Hüttensohle senkrecht zur Längserstreckung des Ofens gelegenen Kanale *n*, der in den Hauptschornstein einmündet. Bei *o* ist ein Regulierungsschieber; *p* ist die Austrittsöffnung für die Röstgase; diese steigen durch *r* abwärts nach dem horizontalen unterirdischen Kanale *q* und gelangen von da zu den Säurekondensationstürmen. Auf dem Ofen ist eine eiserne Schale *N* zum Vorwärmen des Erzgemisches angebracht; dieselbe kommuniziert mit der Muffel durch mehrere Röhren, von denen die eine auf dem Durchschnitte Fig. 556 sichtbar ist, und welche für gewöhnlich mit Eisenplatten bedeckt sind; durch Aufheben der letzteren wird das Gemisch in die Muffel herabgelassen (Fig. 554 bis 556 sind aus Stölzels Metallurgie, S. 736 und 738 entnommen).

Fig. 550.



Die zu Natrona betriebenen Öfen sind den obigen ganz ähnlich. Ich sehe deshalb von einer Wiedergabe der in Mineral Industry **9**, 287 gegebenen Zeichnungen ab und führe nur die Abmessungen dieser Öfen an. Aschenfall 0,457 m breit, 0,949 m tief. Rostfläche 0,457 × 2,743 m. Feuerbrücke 0,762 m von den Rosten bis zur Oberseite des Muffelgewölbes. Raum zwischen Oberseite der Muffel und Unterseite des oberen Gewölbes 0,356 m. (Die ersten 1,83 m des Muffelgewölbes haben ganze, der Rest nur halbe Ziegel-

stärke.) Breite der Röstsohle 3,048 m von einer Tür zur anderen; 2,286 m im Lichten (bei 0,344 m Stärke der Seitenwände); Länge der Sohle 10,668 m im Lichten, Höhe 0,457 m bis zum Widerlager, 0,762 m bis zum Scheitel des Gewölbes. Tragepfeiler der Sohle 0,418 m breit, 0,508 m voneinander entfernt. Vier Beschickungstrichter, 0,457 m breit, mit einem 0,229 m weiten, beide Gewölbe durchbrechenden Abfallrohre.

Anscheinend werden heutzutage überall Muffelöfen für den vorliegenden Zweck angewendet.

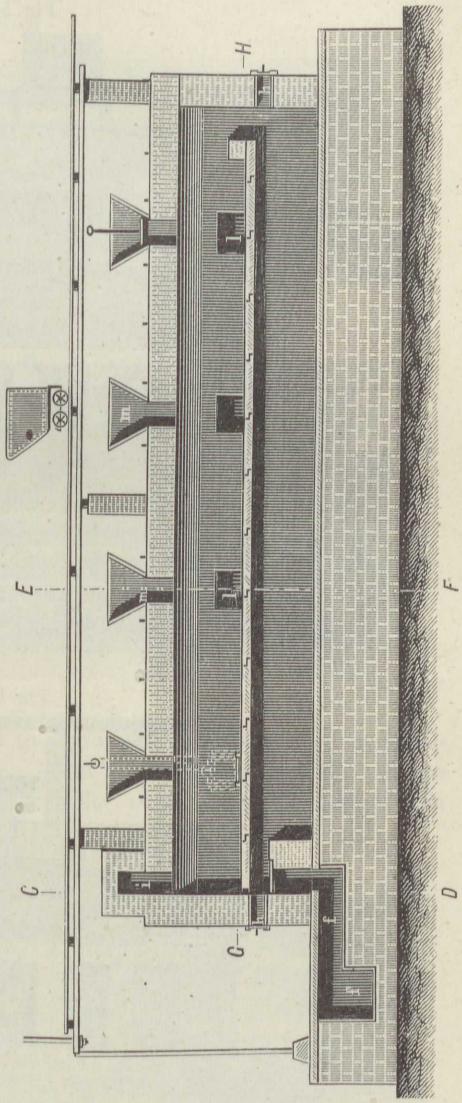


Fig. 551.

4. Kombinierte Öfen (gebraucht in der Bede Metal Company zu Hebburn-on-Tyne). Man könnte sie Halbmuffelöfen nennen; sie sind in den Fig. 557 bis 560 (a. S. 1446 f.) dargestellt. Bei diesen Öfen wird die Flamme von dem Feuerherde *a* aus nicht direkt auf das Röstgut spielen gelassen, sondern zunächst von diesem durch ein über die halbe Länge des Ofenraumes hinreichendes Schutzgewölbe *b* abgehalten; dann aber bestreicht sie die Ofensohle direkt, und steigt durch den Fuchs *c* hinab, um in acht Kanälen *dd* unter der (aus Tonfliesen bestehenden) Ofensohle zurückzugehen und bei *e* in einen unterirdischen Kanal zu entweichen, der zu dem Säurekondensator führt. Die Arbeitstüren *ff* dienen zum Umkrählen und Entleeren; die Pfanne *g* zum Vorwärmen der Beschickung, die Röhren *hh* zu deren Einführung in den Ofen. Das Schutzgewölbe *b* hat den Zweck, eine Überhitzung derjenigen Erzpartien zu vermeiden, welche der Feuerbrücke zunächst liegen, und in welchen das Kupfer leicht tot geröstet werden könnte; in der Tat ist die heißeste Partie dieser Öfen die hinterste, und die unter dem Schutzgewölbe liegende wird nur ganz dunkelrotglühend. (Die eingeschriebenen Maße sind englische.)

5. Schachtöfen. Buddeus (D. R.-Pat. Nr. 278443) verwendet zur chlorierenden Röstung von Kupfer und Zink enthaltenden Kiesabbränden Schachtöfen, in die die Abbrände in Form von Briketts eingeführt werden,

die man unter Zusatz von 10 Proz. NaCl anfertigt und die erst dann zu Pulver zerfallen, wenn die Chlorierung fast beendigt ist.

Die Bayerische Aktien-Ges. Heufeld (D. R.-Pat. Nr. 254840) beschreibt für chlorierende und sulfatisierende Röstung von Abbränden Schachtöfen, die unten eine Förderschnecke und einen Treppenrost besitzen.

Fig. 552.

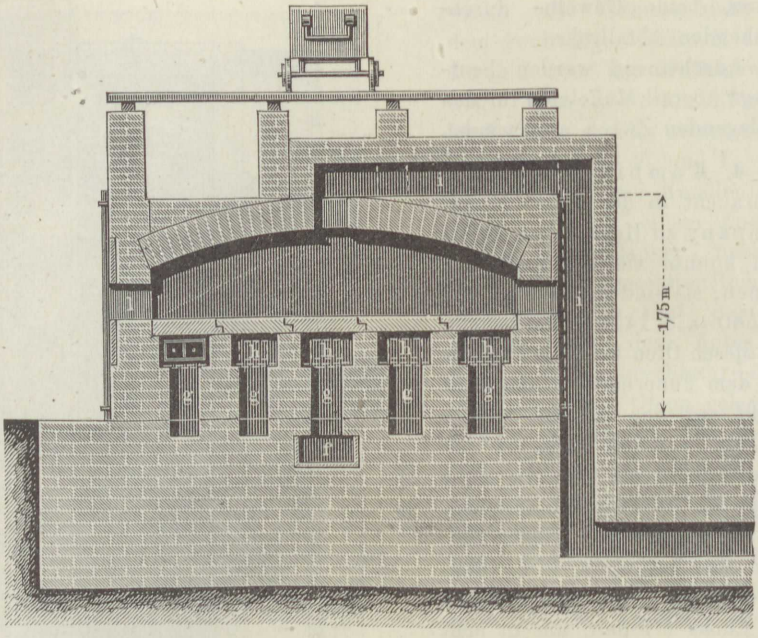
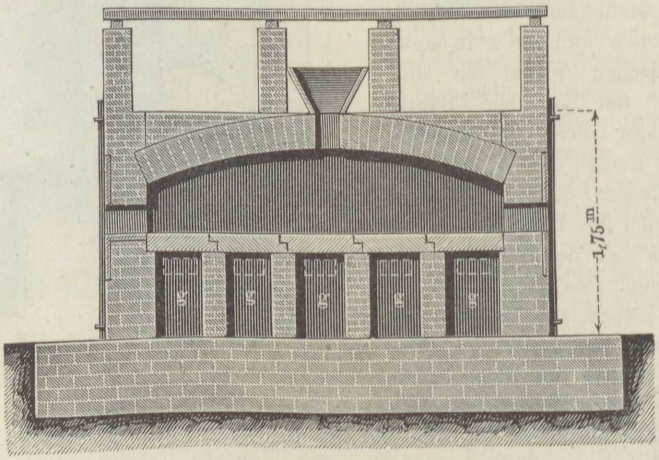


Fig. 553.



6. Mechanischer Röstofen mit rotierendem Herd, erfunden 1872 von Gibb und Gelstharpe, und in zwölf Exemplaren in den Bede Metal Works neben den vorigen fungierend.

Die Fig. 561 bis 564 (S. 1447 ff.) stellen diesen Ofen dar. Die Ofensohle besteht aus einer kreisrunden Pfanne aus Kesselblech *bb*, welche mit Schamotte-

steinfutter D versehen ist, welches letztere den Boden des eigentlichen Röstraumes herstellt. Der Röstraum wird ferner durch die Seitenmauern mm und das Gewölbe n begrenzt; an der einen Seite desselben befindet sich eine Feuerung C, deren Flamme über den Herd weg nach F schlägt, von wo sie,

Fig. 554.

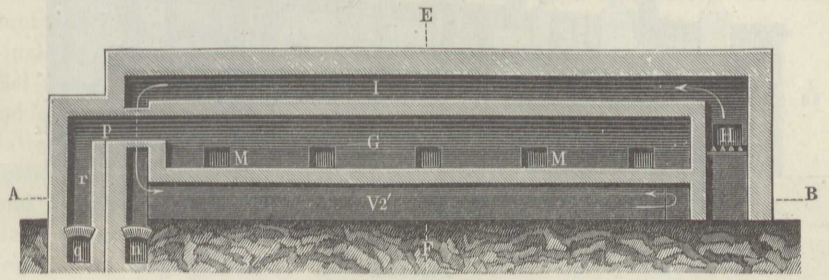
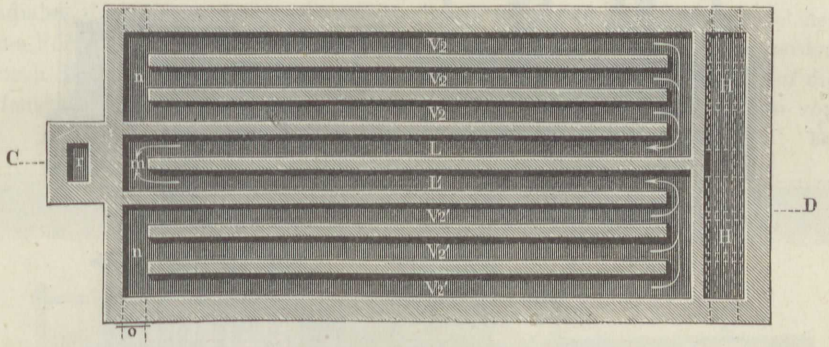
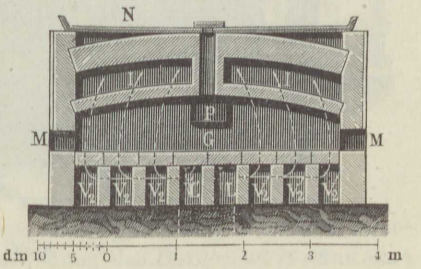


Fig. 555.



zugleich mit den Röstgasen, in einem unterirdischen Kanale nach dem Säurekondensator zieht. Die Pfanne bb ruht auf einer stehenden Welle, welche vermittelst der röhrenförmigen Arme gg, der zwischen diesen befindlichen Büchse und des Zapfenlagers am Boden ihre Führung empfängt. Die Welle geht unten in einen Spurzapfen aus, welcher in dem erwähnten Lager läuft; eine kleine, durch die Maschine mit betriebene Pumpe pumpt fortwährend aus einem Blechgefäße Öl in das Lager ein, dessen Überfluß in das Blechgefäß zurückläuft. Die Bewegung der Pfanne um ihre senkrechte Achse erfolgt von der Betriebswelle L aus vermittelst einer endlosen Kette a, welche über die größere Rolle I, die Leitrollen ii und in einer unter der Pfanne g angebrachten Hohlkehle um diese herumläuft. Von derselben Welle geht die mechanische Bearbeitung der Ofenbeschickung aus, welche durch den in radialer Richtung langsam hin und her gehenden gußeisernen Pflug G geschieht. Dieser empfängt seine Bewegung von der Schnecke c aus, welche,

Fig. 556.



wie die punktierten Linien andeuten, die Zahnräder *d* und *e* treibt; an dem letzteren befindet sich eine Kurbelwarze, welche mittels einer Bleuelstange *f*

Fig. 557.

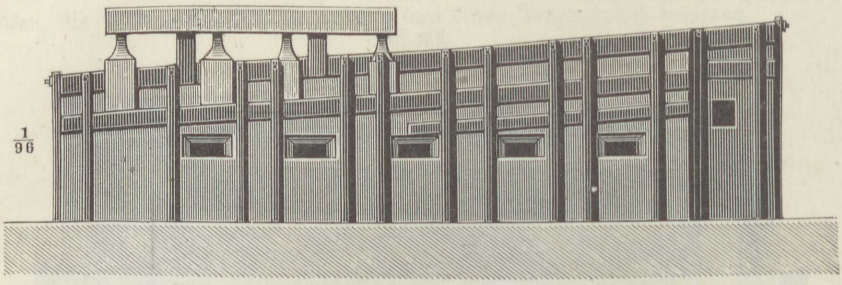


Fig. 558.

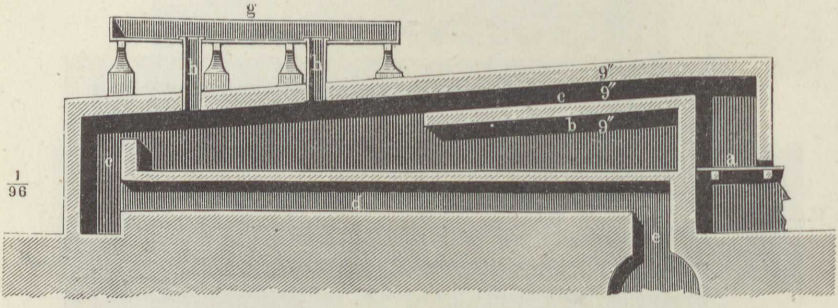
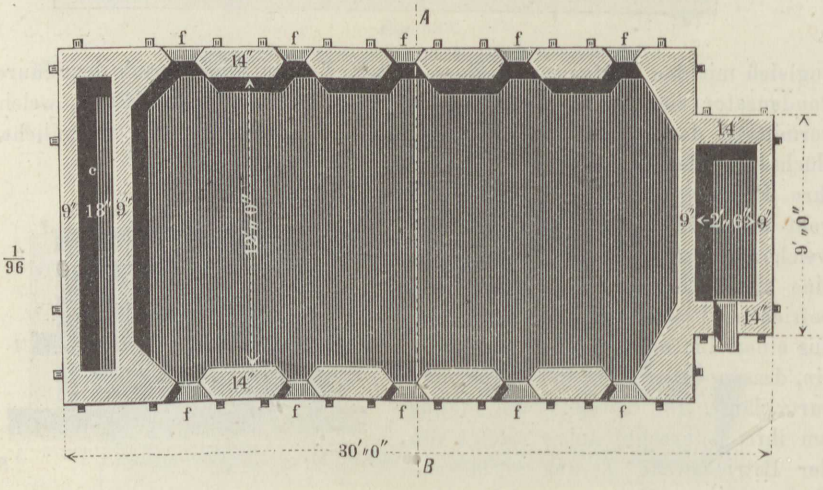


Fig. 559.



ihre Bewegung auf einen Hebelarm überträgt, der mit seinem oberen, gabelförmigen Ende vermittelst in Kulissen gehender Zapfen das Querhaupt *K* und die Pflugstange *H* in hin und her gehende Bewegung setzt.

Indem sich nun gleichzeitig der kreisförmige Ofenherd in seiner horizontalen Ebene umdreht, und der an der Stange *H* sitzende Pflug *G* langsam

hin und her geht, wird der ganze Inhalt der Röstpost gründlich umgewendet, und zwar sind die Geschwindigkeiten so angeordnet, daß während eines Umganges der Pfanne *b* der Pflug *G* nur einmal vom Zentrum zur Peripherie oder umgekehrt vorrückt. Zur Beschickung des Ofens dient ein länglicher Trichter *E*, welcher in einen Schlitz des Gewölbes eingelassen und für gewöhnlich durch einen Schieber verschlossen ist. Zum Ausräumen des Ofens dient ein System von diagonal zum Ofen, aber parallel zueinander gestellten und fest verbundenen Eisenplatten *M* aus sehr starkem Kesselblech, welche während der Arbeit über dem Ofen hängen und durch Kette und Gegengewicht balanziert sind. Sie hängen vertikal über einem radialen, durch einen Schieber verschließbaren Schlitz im Ofengewölbe, welcher eine Fortsetzung des den Trichter aufnehmenden Schlitzes bildet, und werden durch diesen, wenn es Zeit zum Ausräumen ist, durch das Gewölbe bis auf die Ofensohle niedergelassen. Sie werden dann in ihrer Stellung durch die von

Fig. 560.

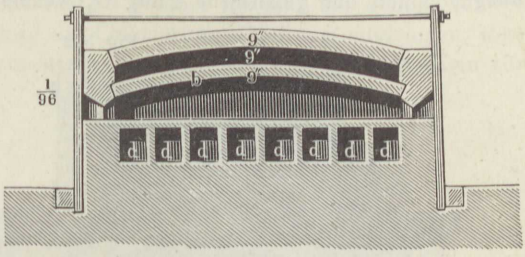
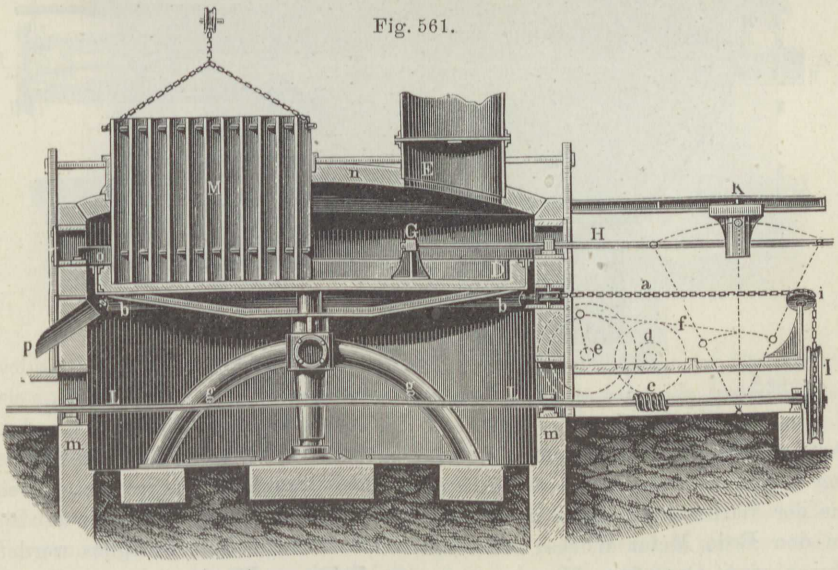


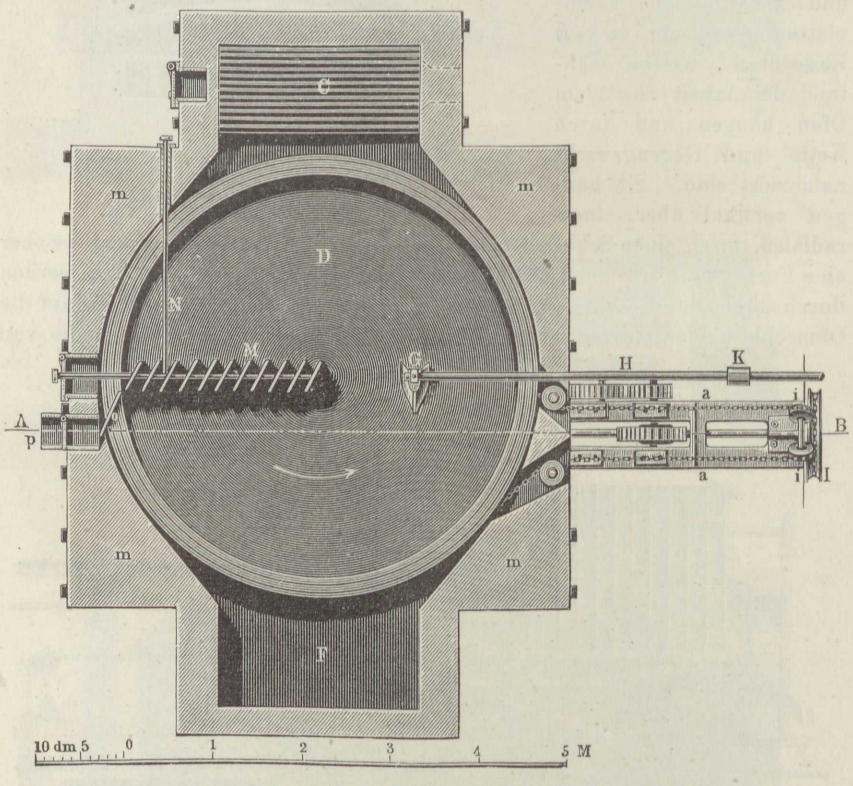
Fig. 561.



außen eingeschobene Stange *N* festgehalten. Die Figuren zeigen die Ausräumeplatten gerade in Funktion. Bei der Umdrehung des Herdes wirft dann eine jede der Platten das ihr zugeführte Röstgut gegen die Peripherie hin in den Pfad der zunächst nach außen stehenden Platte, von welcher es bei der nächsten Umdrehung wieder weiter nach außen geworfen wird, bis es schließlich an der in der Arbeitsöffnung angebrachten Platte *o* ankommt, und aus dem Herdrande heraus in eine Rinne *p* geworfen wird, durch welche es auf den Boden außerhalb des Ofens fällt.

Damit sich die Pfanne frei um ihre Achse drehen könne, stehen die Seitenwände *m m* 25 mm von dem Rande der Pfanne ab; die dazwischen emporsteigende Luft ist es namentlich, welche die Röstung bewirkt. Das Mauerwerk reicht bis ganz auf die Hüttensohle, und die unter dem Herde befindliche Maschine ist nur durch eine eiserne Tür zugänglich, also vor dem Kohlen- und Erzstaube geschützt. Alle Teile der Maschinerie sind außerordentlich stark gearbeitet und halten dadurch sehr lange ohne Reparaturen, ausgenommen der gußeiserne Pflug *G*, welcher alle 14 Tage ausgewechselt

Fig. 562.

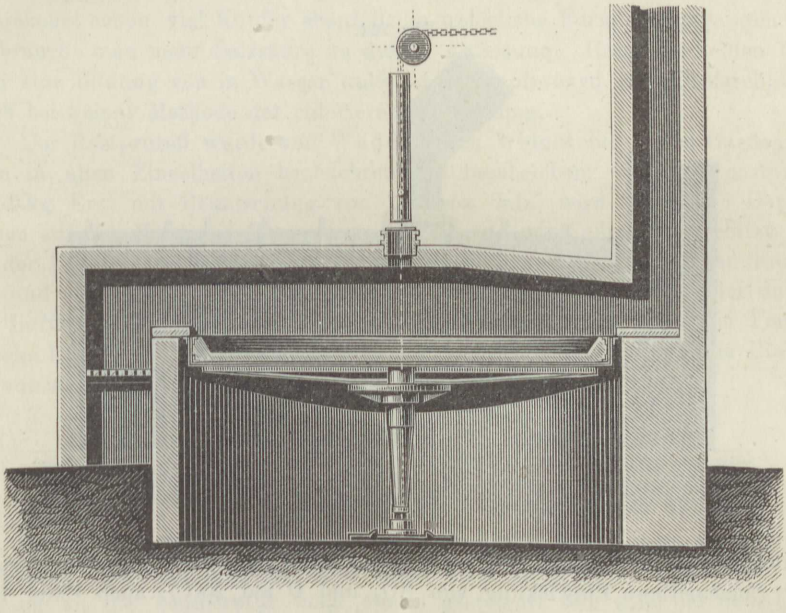


werden muß, was aber immer weniger kostet als der Verschleiß der Gezähe bei den Handöfen. Auch die Ausräumungsplatten leiden sehr wenig weil sie der Wirkung der Hitze immer nur ganz kurze Zeit ausgesetzt sind. Die in den Bede Metal Works befindlichen 12 mechanischen Röstöfen werden durch zwei Dampfmaschinen von je 18 effektiven Pferdestärken mehr als ausreichend versorgt.

Ramén und Beskow (Helsingborg, Schweden) haben einen mechanischen Ofen zur chlorierenden Röstung von kupfer- (und silber-)haltigen Kiesabbränden konstruiert, wofür ein D. R.-Pat. Nr. 242310 und ein Engl. Pat. 23108 von 1909 erteilt worden sind, und worüber ich von den Erfindern selbst weitere Mitteilungen erhalten habe. Der Ofen besteht aus zwei Abteilungen, wovon die eine zur Vorwärmung des Röstgutes zur direkten Erhitzung durch Generatorgase, die andere zur Chlorierung mit Hilfe der aus

der ersten Abteilung kommenden und der durch die Reaktion selbst entwickelten Wärme dient. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei der Chlorierung so viel Wärme entwickelt wird, daß die Reaktion nur durch Wärmezufuhr von außen eingeleitet zu werden braucht und dann von selbst weiter verläuft. Die Temperatur in der Vorwärmabteilung beträgt 200 bis 300°, die der Chlorierungsabteilung 500 bis 600°. Die aus der Vorwärmabteilung entweichenden Gase enthalten nur Spuren von sauren Gasen und können meist direkt in den Schornstein geführt werden; sie können infolge besonderer Anordnungen nicht in die Chlorierungsabteilung eindringen, weshalb man aus der letzteren konzentrierte Gase erhält und die Luft darin zur

Fig. 563.

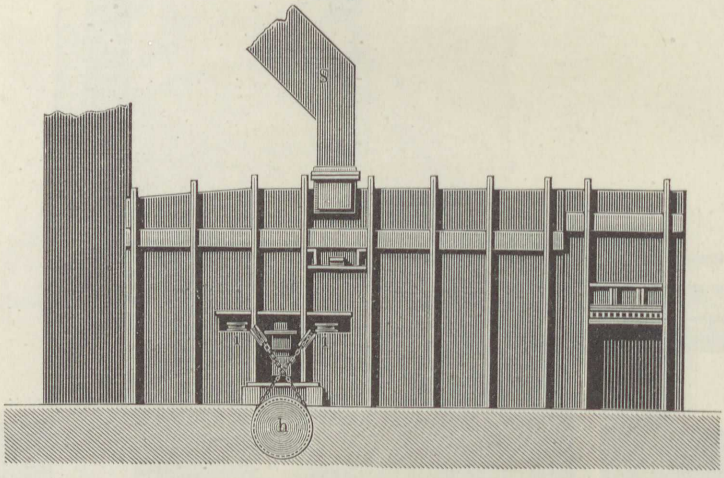


vollen Oxydationswirkung kommen kann. Die Wärmeökonomie ist weit besser als in Muffelöfen, und eine lokale Überhitzung kann nirgends eintreten, so daß die Mischung von Kochsalz und Erz nirgends zum Schmelzen kommt, und die mechanische Umrührung nirgends durch Ansetzen von Krusten an die Rechen und die Mauerwände gestört wird, wie es bei den von außen geheizten Öfen häufig vorkommt, und wie es bis dahin zur fast ausschließlichen Verwendung von Handöfen in den europäischen Kupferwerken geführt hatte. In seiner letzten Ausführungsform verarbeitet der Ofen 40 bis 45 t Abbrände in 24 Stunden, mit einem Kohlenverbrauch von 1,6 bis 2 Proz. (gegenüber 8 bis 15 Proz. bei Handöfen); Reparaturkosten etwa 25 ₰ pro Tonne Erz (wie bei Handöfen); ein Mann kann ein bis zwei Öfen bedienen. Im Röstgut bleibt weniger unlösliches Kupfer als beim Handrösten. Die Erfinder berechnen die Ersparnis gegenüber Handöfen auf mindestens 3 ℳ pro Tonne, exklusive Zinsen und Amortisation. Von diesen erst 1909 erfundenen Öfen waren laut Mitteilung der Erfinder vom April 1912 schon 27 Stück im Betrieb in Helsingborg, Duisburg, Hamburg, Runcorn, Glasgow usw. und weitere

sechs Öfen im Bau. Die oben erwähnten Öfen verarbeiten etwa 550000 kupfrige Abbrände, d. h. etwa die Hälfte der in Europa chlorierend gerösteten, und eignen sich auch für Abbrände und Erze mit so niedrigem Kupfergehalte (etwa 0,7 Proz.), wie es sich früher für chlorierende Röstung nicht lohnte; die damit behandelten Erze können ohne Mischung mit anderen Erzen direkt im Hochofen verschmolzen werden.

Arbeit in den Öfen. Bei sämtlichen Ofenkonstruktionen wird derselbe Zweck verfolgt, und ist demnach die Arbeitsweise eine ähnliche. Es soll nämlich in allen Fällen das Erz vollständig abgeröstet werden, und zwar so weit, daß das Kupfer in Sulfat übergeht und wegen der Anwesenheit des Kochsalzes sich sofort mit diesem in Kupferchlorid und Glaubersalz umsetzt, während das Eisen so gut wie vollständig in Eisenoxyd übergehen und

Fig. 564.



dadurch unlöslich werden soll. Jedenfalls wird bei diesem Prozesse, wegen der gleichzeitigen Einwirkung von SO_3 und O auf NaCl, auch Chlor frei, welches zur Chlorierung des Kupfers (und der anderen vorhandenen Metalle) sehr beitragen wird. Daneben wird aber namentlich Chlorwasserstoff gebildet, welcher die Oxyde des Kupfers, Silbers, Zinks usw. in Chloride verwandelt, während das Eisenchlorid bei der Rösttemperatur nicht mehr bestehen kann, also auch nicht bei dieser entsteht. Die Bildung von Salzsäure wird in Oker absichtlich durch Anwendung von Carnallit statt Kochsalz befördert, weil das in ersterem vorhandene wasserhaltige Chlormagnesium bekanntlich sehr leicht in MgO und HCl zerfällt. Nötig ist dies jedoch durchaus nicht, da eben schon das bei der Röstung entstehende $CuSO_4$ mit $2\,NaCl$ sich in $CuCl_2$ und Na_2SO_4 umsetzt. Übrigens entsteht auch stets Kupferchlorür, Cu_2Cl_2. Wegen der Flüchtigkeit und Unbeständigkeit der Chlorverbindungen des Kupfers bei sehr hohen Temperaturen darf man nicht über schwache Rotglut hinausgehen, wobei der in den Abbränden noch etwa vorhandene Kupferkies nur unvollständig abgeröstet und deshalb auch nicht chloriert wird. Es darf also solcher roher Kupferkies (Halbschwefelkupfer) nicht in irgend erheblicher Menge in den Abbränden vorkommen, wenn man den nassen Extraktionsprozeß anwenden will, und es sind deshalb Erze mit

mehr als 8 Proz. Kupfer, deren Abröstung in den chemischen Fabriken nie vollständig genug geschehen kann, nicht mehr durch diesen Prozeß, sondern durch den Schmelzprozeß zugute zu machen. In England ist das Verhältnis noch ungünstiger (siehe unten).

Vielfältige Erfahrung hat gelehrt, daß ohne Anwendung von Kochsalz, also ohne chlorierende Röstung, es nie auch nur annähernd möglich ist, den Punkt zu treffen, wo das leichter zersetzbare Ferrisulfat schon zerlegt ist, während das schwerer zersetzbare Kupfersulfat noch als solches existiert, also wo das Eisen in unlöslicher, das Kupfer in löslicher Form vorhanden ist. Wenn Eisenoxyd in löslicher Form zurückbleibt, so geht es natürlich in die Laugen über und verursacht bei der Kupferfällung einen großen Verlust an metallischem Eisen zur Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalzen. Wenn umgekehrt schon viel Kupfer ebenfalls in unlösliche Form übergegangen ist, so braucht man mehr Salzsäure zu dessen Auflösung. Ganz vermeiden läßt sich eine Bildung von in Wasser unlöslichem Kupferoxyd und Kupferchlorür auch bei keiner Methode der chlorierenden Röstung.

Der Röstprozeß wurde von Wedding zu Widnes bei einem Gasflammofen in allen Einzelheiten beobachtet und beschrieben. Die Röstpost von 2250 kg Erz, mit Beimischung von 17 Proz. Salz, wird nach dem Herablassen auf den Herd auf diesem ausgebreitet und ganz allmählich erhitzt, bis an der Feuerbrücke schwache Rotglut eintritt; man wendet nach einer Stunde um und überläßt das Erz bei abgeschlossenem Gas sich selbst und der durch die Luftkanäle einströmenden Luft, so daß nach zwei Stunden an der Feuerbrücke kaum noch ein Glühen wahrzunehmen ist. Nach einstündigem Rösten ist von dem Kupfergehalte der Post

mit Wasser	ausziehbar	54	Proz.;	nach	drei	Stunden	51	Proz.
„ Salzsäure	„	38	„	„	„	„	42	„
„ Salpetersäure	„	8	„	„	„	„	7	„

Nach Verlauf von drei Stunden ist die Post ganz dunkel und wird nun mit einem 7 bis 10 cm breiten Spatel, mit Harke und Kratze gut durchgearbeitet; Nachfeuern sollte dabei nicht mehr nötig sein, weil schon von Anfang an die Temperatur hoch genug gesteigert sein soll; bei dem Umkrählen der Post, welches mit kleinen Unterbrechungen jetzt regelmäßig geschieht, erhöht sich die Temperatur von selbst durch die chemischen Reaktionen, was nach $4^3/_4$ Stunden (von Anfang an gerechnet) bemerklich wird, bis die Hitze nach $5^1/_4$ Stunden auf dunkle Kirschrotglut gestiegen ist. Bis zu diesem Punkte entwickeln sich reichlich weiße Dämpfe und blaue Flammenscheine; von jetzt an nehmen diese ab, und es ist die Hauptaufgabe des Rösters, darauf zu sehen, daß die Erhitzung des Röstgutes eine gleichmäßige werde und daß nicht einzelne Stellen stärkere blaue Flammenscheine zeigen als andere. Nach $6^1/_2$ Stunden sind diese fast ganz verschwunden, und dieser Umstand, sowie die grünlichgraue Farbe des Röstgutes, sind die praktischen Anhaltspunkte zur Beurteilung der Gare. Man zieht jetzt Probe, und wenn deren Untersuchung die Beendigung des Röstprozesses ergibt, so zieht man das (jetzt $6^1/_2$ bis $6^3/_4$ Stunden im Ofen befindliche) Erz aus demselben heraus. Von dem Kupfergehalte sind jetzt

75 Proz. mit Wasser,
20 „ „ Salzsäure,
5 „ „ Salpetersäure

zu extrahieren. Bei guten Arbeitern dauert das Rösten mit dem Gasflammofen nur sechs Stunden.

Wedding bemerkt, daß der Schwefelgehalt der wässerigen Auszüge kontinuierlich zunimmt, und daß Proben der gerösteten Erze von verschiedenen Werken beweisen, wie ungleichmäßig der Prozeß ausgeführt wird, daß aber bei sorgfältigster Arbeit in der Tat die besten Resultate erzielt werden. Es ist eben die Aufgabe des Rösters, zunächst das Röstgut zu erhitzen und dadurch die chemischen Reaktionen einzuleiten, dann aber dieselben bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Ende zu unterhalten und gleichmäßig durch das ganze Erzquantum zu verbreiten. Sehr wesentlich ist es, das Erz nie länger im Ofen zu lassen, als genau erforderlich; dies wird erschwert durch die Höhe der Erzschicht (13 bis 15 cm), welche aber andererseits den Chlorierungsprozeß erleichtert, da die in dem von oben und vom Boden erhitzten Erze aufsteigenden Gase um so mehr Gelegenheit haben, mit allen Teilen desselben in Berührung zu kommen.

Es liegt auf der Hand, daß der gewöhnliche Röstprozeß von der Geschicklichkeit der Arbeiter durchaus abhängig ist, während man bei dem mechanischen Ofen von Gibb und Gelstharpe das Augenmerk ausschließlich auf die Feuerung zu richten braucht. In der Tat ist bei dem so viel gründlicheren kontinuierlichen Umrühren in dem mechanischen Ofen eine geringere Temperatur erforderlich, welche nie bei Tage sichtbare Rotglut erreicht.

Zu Oker, wo man ebenfalls Gasöfen mit Unterfeuer und über den Herd direkt über die Charge zurückkehrender Flamme anwendet, erhitzt man jede Post von 2500 kg Erz mit 15 Proz. Kalisalz innerhalb vier Stunden zur schwachen Rotglut, unterbricht dann die Feuerung und krählt ununterbrochen um. Infolge der eingeleiteten chemischen Reaktionen steigert sich die Temperatur zunächst noch von selbst, geht aber zu Ende der Röstperiode wieder zurück. Während der „Krählperiode", welche etwa fünf Stunden dauert, werden die Luftschieber der Gasfeuerung geöffnet, um der atmosphärischen Luft Zutritt zu dem Röstgute zu gestatten; nach Beendigung derselben wird das Erz gezogen und der Ofen von neuem besetzt. Alle 24 Stunden werden zwei Chargen gemacht.

I. Das Röstgut, in der Mitte des Röstprozesses entnommen (von einer mit 20 Proz. Carnallit versetzten Post), zeigte:

In Wasser löslich:

Cu	1,94	Proz.	berechnet	als	$CuCl_2$	3,11	Proz.
Ag	0,003	„	„	„	$AgCl$	0,004	„
Fe	0,74	„	„	„	$FeCl_2$	1,68	„
Al_2O_2	0,12	„	„	„	$Al_2(SO_4)_3$	0,39	„
Mn	0,69	„	„	„	$MnCl_2$	1,58	„
Ni	0,20	„	„	„	$NiCl_2$	0,44	„
Zn	1,60	„	„	„	$ZnCl_2$	3,40	„
CaO	2,76	„	„	„	$CaCl_2$	6,27	„
MgO, K_2O, Na_2O			„	„	Sulfate	18,15	„
						35,024	Proz.

In Wasser unlöslich:

Cu	4,32	Proz.	berechnet	als	CuO (löslich in HCl)	5,12 Proz.
					Cu_2S (löslich in Königswasser)	0,29 „
Pb	0,39	„	„	„	$PbSO_4$	0,57 „
Fe	34,49	„	„	„	Fe_2O_3	45,38 „
					$Fe_2(SO_4)_3$	3,27 „
					FeS_2	2,64 „
Al_2O_3	3,30	„	„	„	Al_2O_3	3,30 „
Mn	0,03	„	„	„	Mn_2O_3	0,04 „
Zn + Ni	0,29	„	„	„	ZnO + NiO	0,36 „
CaO	0,45	„	„	„	$CaSO_4$	1,09 „
SO_3	1,86					
S	1,47					
Cl	Spur					
Unlöslich in Säuren						2,96 „
						65,02 Proz.

II. Röstgut nach Beendigung des Röstprozesses entnommen:

In Wasser löslich:

Cu	3,86	Proz.	berechnet	als	$CuCl_2$	8,17 Proz.
Ag	0,005	„	„	„	AgCl	0,006 „
Fe	0,60	„	„	„	$FeCl_2$	1,38 „
Al_2O_3	0,17	„	„	„	$Al_2(SO_4)_3$	0,56 „
Zn	1,64	„	„	„	$ZnCl_2$	3,42 „
Mn	0,75	„	„	„	$MnCl_2$	1,71 „
Ni	0,07	„	„	„	$NiCl_2$	0,15 „
CaO	1,60	„	„	„	$CaCl_2$	3,17 „
MgO, K_2O, Na_2O			„	„	Sulfate	20,50 „
						39,066 Proz.

In Wasser unlöslich:

Cu	2,57	Proz.	berechnet	als	CuO	3,18 Proz.
					Cu_2S	0,03 „
Pb	1,17	„	„	„	$PbSO_4$	1,26 „
Fe	34,56	„	„	„	Fe_2O_3	47,91 „
					$Fe_2(SO_4)_3$	1,02 „
					FeS_2	1,18 „
Al_2O_3	0,44	„	„	„	Al_2O_3	0,44 „
Zn	0,37	„	„	„	ZnO	0,46 „
Mn + Ni	Spur					
CaO	0,49	„	„	„	$CaSO_4$	1,19 „
SO_3	1,49	„				
Cl	Spur					
S	0,64	„				
Unlöslich in Säuren						3,69 „
						60,36 Proz.

Auch in bezug auf den Salzzusatz ergibt sich für den mechanischen Ofen der Vorteil, daß in ihm unter sonst gleichen Umständen nur $7^1/_2$ Proz. Salz nötig sind, während man mit den Handöfen das Doppelte braucht. In vielen Fällen wird nur ein Teil des Salzes gleich dem Erze zugemischt und noch mehr nachträglich zugesetzt. Bei den Muffelflammöfen röstet man zuerst neun Stunden mit 12 Proz. Salz und dann mit weiteren 8 Proz. Salz noch drei Stunden lang.

Bei den kombinierten Öfen mit Schutzgewölbe ist das Erzgewicht 2850 kg und die Röstdauer acht Stunden, bei den mechanischen Öfen 5080 kg Erz und neun Stunden Röstdauer. Bei Muffelöfen (mit sechs Arbeitstüren, alle gleichzeitig abröstend) beobachtete ich Röstposten von 1800 kg mit sechsstündiger Röstdauer.

Gibb gibt folgende Analysen des mit verschiedenen Arten von Öfen erhaltenen Röstgutes:

	Gasofen		Muffelofen		Mechanischer Ofen	
	Proz.	Proz. Cu	Proz.	Proz. Cu	Proz.	Proz. Cu
Kupferchlorid	4,03	= 1,90	4,25	= 2,00	6,70	= 3,15
Kupferchlorür	0,32	= 0,20	0,35	= 0,21	0	
Kupferoxyd	1,26	= 1,00	0,88	= 0,70	0,32	= 0,25
Chlornatrium	2,50		3,40		0,90	
Natriumsulfat	13,18		17,40		14,03	
Unlösliches Kupfer		0,15		0,12		0,12
Total Kupfer		3,25		3,03		3,53

Die Hauptsache ist immer, daß so wenig Kupfer als möglich in einem in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Zustande verbleibt; in den obigen Fällen schwankt diese Menge nur zwischen 0,12 bis 0,15 Proz., und das nur einen kleinen Bruchteil eines Prozentes günstigere Resultat der Muffelöfen soll nach Gibb durch vermehrten Brennmaterialaufwand (50 bis 100 Proz.) mehr als kompensiert werden. Am günstigsten stellt sich das Verhältnis bei dem mechanischen Ofen, in dem so gut wie gar kein Kupferchlorür und selbst bei den schlimmsten Erzen selten über $^1/_4$ Proz. Kupferoxyd entsteht. Zu Oker hat sich als Durchschnittsresultat der kontinuierlich genommenen Proben herausgestellt, daß von dem in den Erzen enthaltenen Kupfer 75 Proz. in Wasser, 20 Proz. in verdünnter Salzsäure und 5 Proz. in Königswasser löslich sind.

Wenn der Kupfergehalt des Pyrits über 4 Proz. steigt, so kann man ihn in England durch den nassen Extraktionsprozeß nicht mehr mit Vorteil verwerten. Auf den Bede Metal Works sind viele Versuche mit reicheren Erzen gemacht worden, haben aber ergeben, daß schon bei 6 Proz. Kupfergehalt das Salz, die Kohlen und der Arbeitslohn zu teuer kommen. Vor allem aber spielt hier ein anderer Umstand mit: durch die in England allgemein übliche, höchst irrationelle Kupferprobe, den „Cornish assay", wird etwa 2 Proz. zu wenig Kupfer angezeigt, was bei einem armen Erze natürlich einen viel größeren relativen Teil des ganzen Kupfergehaltes (oft über die Hälfte) ausmacht, als bei reicheren, und dadurch stellen sich erstere für den

nassen Extraktionsprozeß vorteilhafter als letztere. Im Unterharz, wo dieser Grund wegfällt, findet man, daß man noch bei einem Kupfergehalte der Erze von bis 8 Proz. den nassen Extraktionsprozeß mit Vorteil anwenden kann.

Der Schwefelgehalt der Erze soll zum Kupfergehalte in einem bestimmten Verhältnisse stehen, wie schon oben bemerkt; bei vierprozentigen Erzen soll der Schwefelgehalt höchstens auf 6 Proz. steigen dürfen; erwünschter und gewöhnlicher ist ein dem Kupfergehalte gleicher Prozentsatz an Schwefel. Wenn er dagegen noch weiter herabsinkt, so muß man etwas frischen Pyrit zusetzen. Je höher der Schwefelgehalt ist, um so mehr Salz muß man zusetzen und um so länger dauert die Röstung.

Die Proben, welche man zur Beurteilung der Röstung anstellt, sind sehr einfacher Art, was schon darum nötig ist, weil sie sehr schnell angestellt werden müssen. Man laugt ein bestimmtes Maß des Röstgutes, ohne Abwägen, mit Wasser und verdünnter Salzsäure, ganz wie im großen, aus, kocht den Rückstand dann mit Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und läßt absitzen; die mehr oder weniger tiefblaue Farbe der Cuprammoniumlösung gibt dann schon hinreichenden Aufschluß über den Gehalt der Probe an unlöslichem Kupfer.

Richard[1]) bespricht die Art, wie man kupferhaltige Erze und Abbrände rösten soll, um eine Maximalausbeute an löslichem Kupfersalz zu erzielen. Diese tritt ein mit dem Steigen des Gehaltes an Ferrisulfat; man sollte daher die Röstung bei einer dazu geeigneten Temperatur vornehmen. Je feiner das Korn des Erzes, desto besser ist es für obigen Zweck; es sollte nicht 2 mm übersteigen. Es ist sehr nützlich, das geröstete Erz im Ofen selbst mit einigen Prozenten Schwefelsäure zu behandeln. Während der letzten Periode der Röstung kann man die vorhandenen Spuren von Gold und Silber durch passende Zusätze löslich machen und kann die Laugen direkt durch Kupfervitriol verarbeiten. Oder aber man erzielt durch Niederschlagung des Kupfers durch Eisen Laugen, die man auf rote und schwarze Eisenanstrichfarben verarbeiten kann. Der Auslaugungsrückstand geht in die Eisenhütten. Nach demselben[2]) soll man zur sulfatisierenden Röstung von Kupfererzen oder Abbränden Drehrohröfen mit durchbrochenen Stauringen anwenden.

Parent (Franz. Pat. 411 863) kalziniert Pyritabbrände auf einem besonderen, auf den Kiesöfen angebrachten Herde oder auf der obersten Etage der Kiesöfen, nachdem er sie mit verdünnter Schwefelsäure oder fein gepulvertem Kies gemischt hat; nach einer oder zwei Stunden ist das Kupfer vollständig löslich geworden. In einem Zusatzpatente beansprucht er die Verwendung von Ferro- und Ferrisulfat und Schwefelsäure zur Mischung mit den Abbränden, und die Verwendung von zwei Beschickungstrichtern, wovon der eine zur Speisung des oberen Sulfatisierherdes und der andere zur Einführung der zu entschwefelnden Erze auf den darunterliegenden Herd dient.

Kothny[3]) findet als beste Temperatur für chlorierende Röstung 500 bis 600°.

Die Bayerische Aktiengesellschaft Heufeld (D. R.-P. Nr. 254 253) beschreibt Vorrichtungen zum bequemen Abziehen des fertig gerösteten Gutes

[1]) Chem.-Ztg. 1908, S. 5 ff. — [2]) Ebend. 1912, S. 566. — [3]) Ebend., Repert., 1911, S. 475.

bei kontinuierlichem Betriebe und andere Verbesserungen an Schachtöfen zum chlorierenden oder sulfatisierenden Rösten von Kiesabbränden.

Kondensation der Röstgase. Bei allen beschriebenen Ofenkonstruktionen sind diese mit den Feuergasen gemengt, mit Ausnahme der Muffelöfen; doch sind die Röstgase auch in diesen mit so viel Luft gemengt, daß eine Kondensation von starker Säure dabei nicht möglich ist. Zwar wird die Säure aus Muffelöfen immer etwas stärker als aus offenen Flammöfen, es kommt aber darauf wenig an, da ja ohnehin diese Säure nur in ganz verdünntem Zustande zum späteren Auslaugen gebraucht wird. In den Röstgasen sind (neben Sauerstoff und Stickstoff) wesentlich enthalten: Schwefeldioxyd, Schwefelsäure (als Anhydrid), Salzsäure, Chlor und sehr geringe Mengen von Metallchloriden. Henderson hatte vorgeschlagen, das Kupfer ganz und gar als Chlorid zu verflüchtigen und in den Kondensationstürmen aufzufangen; dieser Vorschlag hat sich aber als ganz unpraktisch erwiesen. Die geringe Menge von Kupfer (etwa $^1/_4$ Proz. des ganzen Kupfergehaltes), die in die Kondensationstürme übergeht, ist doch nicht verloren, da man die kondensierte Säure zur Auslaugung des Röstgutes braucht.

Die Kondensation der aus den Röstöfen entweichenden Gase erfolgt in Türmen ganz ähnlicher Art, wie sie im zweiten Bande dieses Werkes bei der Salzsäure ausführlich beschrieben werden, also aus Mauerwerk mit Teer und Sand als Mörtel, oder besser aus mit Teer getränkten Sandsteinplatten gebaut und mit Koksstücken, feuerfesten Steinen u. dgl. gefüllt. Bei Muffelöfen kann man Koksfüllung anwenden, aber bei allen übrigen Öfen muß man die Türme mit Ziegeln u. dgl. füllen und von vornherein größer machen, weil sie die Feuergase sowohl als die Röstgase aufzunehmen haben. Ihre Dimension muß sich ganz nach der Größe der Anlage richten; für zwölf Öfen genügt ein Turm von 2,5 m Seite und 12 bis 15 m Höhe im Lichten. Die Ofengase treten unten ein, begegnen einem von oben in den Turm einlaufenden Wasserstrahle, der die Säuren aus ihnen auswäscht und treten oben wieder aus, um in einem Kanale oder Rohr abwärts geführt zu werden und in die Esse zu gelangen.

Man findet auch Türme aus weiten Tonröhren, wie sie gleichfalls im zweiten Bande bei der Salzsäure beschrieben werden.

Die sämtliche darin kondensierte Flüssigkeit (ein Gemisch von schwacher Schwefel- und Salzsäure; die schweflige Säure wird bei der Kondensation durch das Chlor in Schwefelsäure übergeführt) wird bei der folgenden Operation, der Laugerei, benutzt und reicht häufig noch nicht einmal aus, um alles Kupferoxyd und Kupferchlorür aufzulösen.

Auslaugung der abgerösteten Mischung. Das Röstgut wird in kleinen Wagen (Hunden) mittels schmalspuriger Eisenbahnen über jeden der Auslaugekästen gebracht und in diese entleert. Das einzige für die Kästen zu Gebote stehende Material ist Holz; Eisen ist durch die saure Natur der Auslaugungsflüssigkeit, andererseits Stein, Asphalt usw. durch Kostspieligkeit und durch die Hitze des Röstgutes ausgeschlossen. Da es aber unmöglich ist, so große Holzgefäße gegen die unumgängliche rauhe Behandlung und die heißen sauren Laugen dauernd dicht zu halten, so ist der ganze Boden des Laugereigebäudes mit einer dicken Schicht Asphalt überzogen und nach einer Seite hin geneigt, so daß alle aus den Fugen der Gefäße auslaufenden kupferhaltigen Laugen nach einem Sammelbrunnen ablaufen. Nach demselben

Sammelbrunnen leiten tönerne Rinnen hin, die in den Boden eingelassen sind und in welche die gesättigten Kupferlaugen abgezogen werden.

Die Auslaugekästen selbst sind viereckig, etwa 3,4 m im Quadrat oder etwas größer und 1,2 bis 1,6 m im Lichten tief. Sie bestehen aus trockenen, gut abgehobelten Bohlen von 75 mm Stärke, die durch Eckbalken, Schraubenbolzen usw. zusammengehalten werden. Die Fugen werden durch Zwischenlegen von etwas Mennigkitt vor dem Zusammenschrauben gedichtet, diejenigen des Bodens noch besonders durch geteerten Hanf kalfatert und das ganze Gefäß mit heißem Teer angestrichen. (Zu Oker wendet man ausgebleite Holzgefäße an, deren Kosten sehr hoch und die auch wohl vielen Reparaturen

Fig. 565.

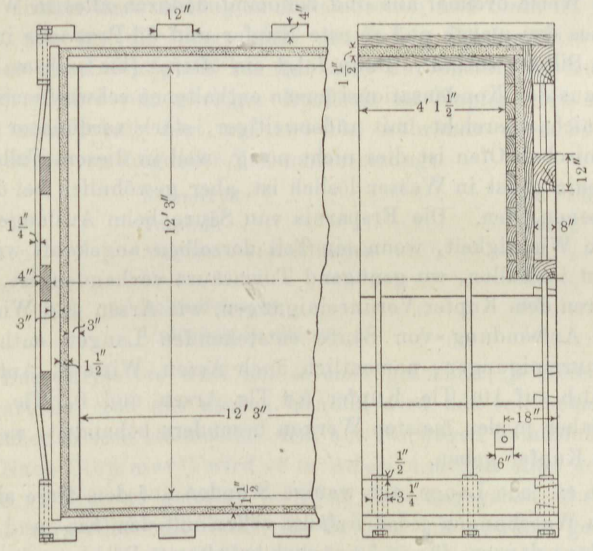
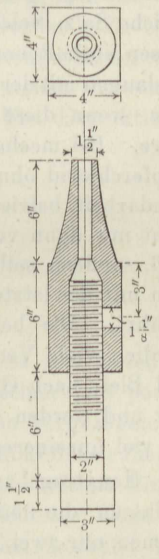


Fig. 566.



ausgesetzt sind.) Auf ihren Boden kommen hochkantige Latten, dann gelochte Tonplatten oder Bretter; auf diesem Losboden wird eine Schicht von gesiebten Schlacken aus den Feuerungen ausgebreitet und zuletzt kommt eine 7 bis 15 cm hohe Schicht von Heidekraut oder Koks. Zu Oker nimmt man als Filtrierschicht Stroh. Zur Leitung für die Laugen dienen tönerne und Kautschukröhren von 75 bis 100 mm Durchmesser, letztere mit eisernen Quetschhähnen. Um die Laugen von einem Bottich auf den anderen, oder von dem Sammelbrunnen in die Bottiche usw. zu drücken, sind einfache Injektoren von Tonmasse vorhanden. In jedem Bottich ist ein Dampfrohr zur Erwärmung angebracht.

In Natrona sind die Auslauge- und Fällungskästen aus sehr saftreicher Yellow pine hergestellt und vor der Verwendung gut geteert. Sie bestehen aus einer äußeren Schale von 75 mm Bohlen und einem inneren Futter von derselben Stärke, mit einem Zwischenraum von 75 mm zwischen beiden, der dann mit einem Gemisch von „hartem Teer“ (d. i. wohl mittelweiches Teerpech) und gesiebtem Sand gefüllt wird, das man vor dem Eingießen in einem Kessel zusammenschmilzt und gut mischt. Der Boden wird mit einer 75 mm dicken Schicht desselben Gemisches bedeckt. Die Bohlen werden mit hölzernen Dübeln verbunden, wie in Fig. 565 gezeigt. Die Enden und Fugen sind mit

Falzen verbunden und mit Werg und Mennige verstemmt. Diese Kästen messen 3,66 m im Quadrat und sind 1,22 oder 1,83 m tief. Als Rost dienen hart gebrannte, flach gelegte Ziegel. Fig. 566 zeigt das hölzerne Auslaßventil.

In jedes Gefäß kommen etwa 10 t Röstgut, noch ganz heiß von den Öfen; es wird zunächst mit schwächerer Lauge von früheren Operationen eben bedeckt, die sich durch die Hitze der Masse selbst erwärmt. Nach einer bis zwei Stunden wird die nun verstärkte und gesättigte Lauge durch ein Zapfenloch unter dem Losboden abgelassen und kommt zur Fällung mit Eisen. Alsdann wird das Zapfenloch geschlossen und die Laugerei mit heißem Wasser fortgesetzt, wobei man schwächere Laugen erhält, die zunächst auf ein neubeschicktes Gefäß gedrückt werden, wie eben beschrieben. Man laugt gewöhnlich auf diese Weise dreimal aus und bekommt dadurch alles in Wasser lösliche Salz, welches das meiste und reinste Kupfer und 95 Proz. des in den Kiesen enthaltenen Silbers enthält. Dann folgt ein öfteres (bis sechsmaliges) Auslaugen mit der aus den Kondensationstürmen enthaltenen schwachen Säure, oder, wenn diese nicht ausreicht, mit anderweitiger, stark verdünnter Salzsäure. Bei mechanischen Öfen ist dies nicht nötig, weil in diesem Falle das Kupferchlorid ohnehin meist in Wasser löslich ist, aber gewöhnlich bei durch Handarbeit betriebenen Öfen. Die Ersparnis von Säure beim Auslaugen ist nicht nur dann von Wichtigkeit, wenn ein Teil derselben angekauft werden muß, sondern selbst in Fällen, wo genügend Turmsäure vorhanden ist, weil man mit der letzteren dem Kupfer Verunreinigungen, wie Arsen und Wismut, zuführt. Die bei Anwendung von Säure entstehenden Laugen enthalten nämlich viele Verunreinigungen, namentlich auch Arsen, Wismut, Antimon und Blei, nach Gibb auf 100 Tle. Kupfer 5,4 Tle. Arsen und 0,3 Tle. Wismut und werden daher in den meisten Werken besonders behandelt, weil sie ein viel unreineres Kupfer geben.

Hauptregel ist es, jede Lauge nur wenige Stunden auf dem Erze stehen zu lassen; die neun Waschungen jedes Gefäßes sollen mit dem Ein- und Ausräumen nur zwei Tage dauern; für je 5 t täglich erhaltenen Röstgutes braucht man also je einen Kasten und außerdem noch im ganzen einige mehr zur Reserve.

Der Rückstand von der Auslaugerei wird nach einigem Abtropfen auf eine Halde gestürzt und später an Eisenhütten abgegeben. Es ist gerade dieser Rückstand, dessen Wert den nassen Kupferextraktionsprozeß in diesem Falle vorteilhafter als den trockenen macht, da man es gelernt hat, ihn als ein wertvolles Eisenerz zu behandeln, wobei es unter dem Namen „purple ore“ oder „blue billy“ geht. Seine Zusammensetzung geht aus folgenden Analysen von ziemlich typischen Proben hervor:

Eisenoxyd	90,61	95,10
Kupfer	0,15	0,18
Schwefel	0,08	0,07
Phosphor	0	—
Bleisulfat	1,46	1,29
Calciumsulfat	0,37	0,49
Natriumsulfat	0,37	0,29
Chlornatrium	0,28	—
Unlösliches	6,30	2,13
	99,62	99,55
Metallisches Eisen	63,42	66,57

Dieses Erz ist also sehr reich an Eisen, ganz frei von Phosphor und enthält sehr wenig Schwefel; sein geringer Kupfergehalt stiftet durchaus keinen Schaden. Der einzige ihm anhängende Nachteil ist der Zustand der feinen Zerteilung, in dem es sich befindet; doch ist man dahin gekommen, es direkt in seinem pulverigen Zustande zu ein Sechstel und selbst zu ein Viertel in Gattierung mit anderen, stückigen Eisenerzen im Hochofen zu verhütten, mit Kalkstein als Zuschlag; man kann sowohl graues als weißes Roheisen daraus erblasen. Die größte Menge dieses Erzes wird jedoch in der Industrie des schmiedbaren Eisens, z. B. zur Fütterung des Bodens und der Seiten von Puddelöfen, an Stelle von Frischschlacken und Roteisenstein, benutzt, wozu es sich vorzüglich eignet; ebenso auch für das Siemens-Martin-Verfahren. Seine direkte Umwandlung in Schmiedeeisen und Stahl ist im großen oft versucht, aber auf die Länge nicht mit Erfolg durchgeführt worden. Zu Oker wird es mit Leichtigkeit bei den dort durchgeführten Hüttenprozessen verwendet, wobei sein geringer Rückhalt an Kupfer noch nützlich verwendet wird; man erhält dort auf 100 Tle. Abbrände etwa 75 Tle. Extraktionsrückstände von folgender Zusammensetzung:

Eisenoxyd	79,0 Proz.
Tonerde	3,0 „
Magnesia und Alkalien	1,0 „
Kalk	2,5 „
Schwefelsäure	5,5 „
Unlöslich in Säuren	6,0 „

Das purple ore wird um so mehr geschätzt, je freier es von kieseliger Gangart ist, und aus diesem Grunde wird das von spanischen und portugiesischen Kiesen stammende dem aus Norwegen kommenden vorgezogen.

Nach Clemmer[1]) wird es in Amerika mittels einer gewöhnlichen Ziegelpresse zu Briketts geformt (es wird nicht angegeben, durch welches Bindemittel; vermutlich mit Kalk), die in Öfen mit abwärts gerichtetem Zuge gebrannt werden. Diese Briketts enthalten unter 0,25 Proz. Schwefel und werden von Hochofenbesitzern gern gekauft. Wenn aller Schwefel entfernt werden soll, so muß man die Briketts bei sehr hoher Temperatur vier bis fünf Tage lang brennen und fast zum Schmelzen bringen.

Vgl. S. 495 ff. die verschiedenen für Brikettierung von Kiesabbrand vorgeschlagenen Methoden, die natürlich sämtlich auch für purple ore passen.

Die Mackay Copper Process Co. (D. R.-P. Nr. 278 153) behandelt das geröstete Schwefelerz mit einer 2proz. Lösung von Ferrichlorid, die eine viel größere Leistungsfähigkeit als eine konzentrierte Lösung besitzt; auch braucht man dabei nicht zu erwärmen. Man kann solche Ferrichloridlösung leicht wieder gewinnen; es bilden sich keine basischen Salze. Man kann zur Ausführung dieses Verfahrens durch die Kathodenkammern eines der Elektrolyse dienenden Behälters eisenhaltiges Wasser aus dem Bergwerk leiten und die sich in den Anodenkammern bildende Lösung dem das Erz enthaltenden Rührwerk zuführen.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Kupfers in Kiesabbränden beschreibt Koelsch in Chem.-Ztg. 1913, S. 753. Man erhitzt 10 g des Abbrandes mit 6 bis 7 g festem Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2 aq.) und 40 ccm

[1]) Min. Ind. 9, 289.

Salzsäure (Vol.-Gew. 1,16) zum Sieden, verdünnt mit 100 ccm heißem Wasser und fällt mit 50 ccm einer Schwefelnatriumlösung von 40 g Na_2S, 9 aq. im Liter. Der Niederschlag ballt sich durch Schütteln zusammen, wird nach fünf Minuten filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, im Porzellantiegel geglüht, etwas Schwefelsäure zugesetzt und mit Schwefelsäure abgeraucht. Dann spült man in ein Becherglas und scheidet das Kupfer auf elektrolytischem Wege ab; oder aber, wo es nicht auf größte Genauigkeit ankommt, erhitzt man das Filter mit dem Niederschlag mit 10 ccm Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1,4, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, zerstört die salpetrige Säure durch etwas Harnstoff, macht schwach ammoniakalisch, dann essigsauer, setzt Jodkalium zu und titriert in bekannter Weise mit Thiosulfat.

Das im Schwefelkies enthaltene Blei tritt in den Abbränden als Sulfat auf. Ein Teil davon wird in den Auslaugeflüssigkeiten als Schlamm mitgeführt und durch Sedimentieren entfernt; dieser Bleischlamm enthält etwas Gold. Ein anderer Teil Bleisulfat bleibt dem rückständigen Eisenoxyd beigemengt, dessen Verwertung im Hochofen es nur benachteiligen kann. Schaffner[1]) beseitigt und verwertet das Blei in folgender einfacher und billiger Weise. Nachdem das Erz wie gewöhnlich chlorierend geröstet und ausgelaugt worden ist, wodurch auch die löslichen schwefelsauren Salze entfernt werden, gibt man auf die Auslaugerückstände eine Chlorcalciumlösung (beim Weldon-Prozesse in großer Menge als Nebenprodukt gewonnen) von 6 bis 8° Bé, auf etwa 40° erwärmt, und säuert mit Salzsäure an. Unter diesen Bedingungen entsteht sofort durch Wechselzersetzung Gips und Chlorblei, die in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben. Man läßt die Lauge ab und über metallisches Eisen fließen, wodurch das Blei metallisch gefällt wird. Nach dem Auswaschen ist das Eisenerz ganz frei von Bleisulfat. Zugleich entfernt die Behandlung mit Chlorcalcium die letzten Spuren von Kupfer und Silber aus dem Erze, da sowohl Kupferchlorür als Chlorsilber in der Chlorcalciumlauge löslich sind; sie werden gleichzeitig mit Blei ausgefällt. Übrigens ist das Blei in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von $PbCl_2$ in $CaCl_2$ mit Schwefelwasserstoff kaum nachzuweisen.

Wo man das Kupfer mit schwammförmigem Eisen fällt, wird ein Teil des purple ore zur Darstellung des letzteren verwendet.

Behandlung der Abwässer. Die gleichzeitige Reinigung von Koksofengasen und von Metallsalz enthaltenden Abwässern des chlorierenden Erzröstbetriebes geschieht nach dem D. R.-P. Nr. 280849 der Hochofenwerk Lübeck-Aktiengesellschaft wie folgt. Beim Koksofenbetriebe entstehen Gase, die mehr oder weniger Schwefelwasserstoff enthalten. Bei der chlorierenden Röstung von Kiesabbränden entstehen sehr verdünnte Abwässer, die man nicht in Flußläufe leiten darf, ehe die darin enthaltenen Blei- und Zinksalze entfernt sind. Man leitet nun die Koksofengase in die erwähnten Laugen, wodurch die Gase von Schwefelwasserstoff und die Laugen von den durch H_2S fällbaren Metallsalzen befreit werden. Um dabei das Kupfer vom Zink zu trennen, setzt man die Einleitung der Koksofengase in die Laugen so lange fort, bis die Lauge praktisch frei von Kupfer ist, wobei ihr Säuregehalt sich anreichert. Die entkupferte Lauge neutralisiert man z. B. mit Calciumcarbonat und leitet das Koksofengas weiter ein, wobei das Zink als

[1]) Fischers Jahresber. 1880, S. 136.

reines Schwefelzink ausfällt. Die bei der Fällung des Zinks entstehende Säure muß stets sofort abgestumpft werden, um eine vollständige Abscheidung des Zinks zu erreichen. Wenn die Lauge noch andere Metalle, z. B. Blei, Nickel, Kobalt usw. enthält, so werden auch diese ausgefällt und können getrennt abgeschieden werden.

Die Kupferlaugen. Die Wirkung des Auslaugens geht am besten aus folgender Tabelle von Gibb hervor, die zugleich den großen Unterschied zwischen den durch Handarbeit betriebenen und den mechanischen Röstöfen erweist:

	Mechanischer Ofen		Handofen	
		Proz. Cu		Proz. Cu
Löslich in Wasser:				
Kupferchlorid	4,16	1,96	3,81	1,82
Kupferchlorür	0	—	0,19	0,12
Kupfersulfat	1,83	0,81	0	—
Ferrosulfat	0,15	—	0	—
Ferrisulfat	0,75	—	0	—
Zinksulfat	2,01	—	1,95	—
Calciumsulfat	1,29	—	1,39	—
Natriumsulfat	9,17	—	11,13	—
Natriumchlorid	0	—	2,64	—
Löslich in verdünnter Salzsäure:				
Kupferoxyd	0,015	0,01	0,33	0,21
Kupferchlorür	0,225	0,18	1,01	0,81
Bleisulfat und Eisenoxyd	nicht best.	—	nicht best.	—
Rückstand (durch Differenz)				
„Purple ore“	80,40	0,08	77,55	0,11
	100,00	3,04	100,00	3,07

Die Zusammensetzung der Kupferlauge ist nach Gibb in Grammen pro Liter:

von Handöfen		von mechanischen Öfen	
Natriumsulfat	144,1	Natriumsulfat	110,9
Natriumchlorid	63,9	Natriumchlorid	4,1
Chlor in Verbindung mit Schwermetallen	67,1	Kupferchlorid	53,2
Kupfer	53,0	Kupferchlorür	0,8
Zink	6,9	Zinksulfat	10,1
Blei	0,6	Bleisulfat	0,8
Eisen	0,5	Ferrosulfat	4,3
Calcium	0,7	Calciumsulfat	5,0
Silber	0,047	Silber	nicht best.

Zu Oker wurde früher der Prozeß folgendermaßen geführt[1]): Man laugte das Röstgut in Posten von je 5 t, und zwar zuerst mit der sogenannten Endlauge, welche sich im Verlaufe des Prozesses immer wieder regeneriert, aus. 100 Tle. der letzteren von 1,145 Vol.-Gew. = 18° Bé enthielten:

Cu	Pb	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	MnO	CoO + NiO
0,015	Spur	2,14	0,15	0,11	0,06	0,31	0,01

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Trockensubstanz im ganzen
0,12	0,52	2,61	2,56	5,89	Spur	14,495 Proz.

Diese Laugen, welche durch die Hebung mittels Injektors bereits auf etwa 50° erwärmt sind, erhitzen sich, sobald sie mit dem Röstgute in Berührung kommen, durch Auflösung der wasserfreien Salze [jedenfalls auch durch die Hitze des Röstgutes selbst] bis nahe zum Siedepunkte und befördern dadurch den Auslaugeprozeß. Wenn das Röstgut von der Endlauge vollständig durchdrungen ist, öffnet man den Abflußhahn und läßt so lange frische Endlauge zufließen, als die unten abfließende Kupferlauge noch eine blaue Färbung zeigt. Diese erste Periode dauert vier bis fünf Stunden und liefert eine Kupferlauge von 1,355 Vol.-Gew. = 38° Bé und von folgender Zusammensetzung:

Cu	Pb	Ag	Bi	$Fe_2O_3 + Al_2O$	ZnO	MnO	CoO + NiO
3,71	0,01	0,005	Spur	0,29	4,97	0,58	0,04

CaO	MgO	Alkalien	Cl	SO_3	As + Sb	Summa der Trockensubstanz
Spur	0,27	10,60	12,56	8,95	0,32	42,305 Proz.

Nachdem die erste Laugung beendet ist, läßt man die in den Kokstürmen gewonnene, vorher mit Dampf zum Sieden erhitzte, verdünnte Salzsäure in die Laugekästen fließen und 24 Stunden darin wirken, zieht sie dann ab und läßt noch eine dritte Laugung mit verdünnter Schwefelsäure folgen, wofür man auf 5 t Erz 125 kg Kammersäure von 50° Bé auf 8° Bé verdünnt, und vor Anwendung zum Sieden erhitzt, gebraucht; diese läßt man zwei Tage in Berührung mit dem Erze, jedenfalls so lange, bis die entstandene Kupferlauge neutral reagiert.

Ihre Analyse zeigte:

Cu	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	ZnO	MnO	Co + Ni	CaO	MgO	Alkalien
0,58	2,13	0,06	0,12	0,02	0,07	0,04	0,62

Cl	CO_2	Summa der Trockensubstanz
0,13	2,39	6,160 Proz.

Die ersten kupferhaltigen Laugen enthalten den größten Teil des Silbers, und man hält sie deshalb von den später entstandenen Laugen, die ein scheidewürdiges Kupfer nicht mehr ergeben, getrennt.

Das Kupferchlorid löst sich natürlich in der Endlauge sehr leicht; auch das Kupferchlorür wird bei Gegenwart von Chloralkalien in der Wärme ohne Schwierigkeit gelöst; das Kupferoxyd endlich soll durch das Eisenchlorür der Endlaugen in Chlorür und Chlorid umgesetzt und dadurch löslich werden ($2\,FeCl_2 + 3\,CuO = Fe_2O_3 + Cu_2Cl_2 + CuCl_2$); aber dies könnte nur durch

[1]) Diese Beschreibung habe ich stehen lassen, da sie in analogen Fällen von Nutzen sein kann, obwohl man das Verfahren seit einigen Jahren in Oker eingestellt hat, weil der Charakter der Kupfererze sich so verändert hat, daß man sie nicht mehr durch das nasse Extraktionsverfahren behandeln kann.

innige, auf mechanischem Wege bewirkte Vermischung der Endlauge mit dem Röstgute geschehen, und man zieht es deshalb vor, nur etwa 75 bis 80 Proz. des Kupfers mit der Endlauge zu lösen und den Rest durch eine Nachlaugung mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen. Man vermißt übrigens in der Abhandlung von Bräuning eine Angabe darüber, wie man der Anhäufung von Verunreinigungen in der Endlauge vorbeugt; es wird jedenfalls nur ein Teil derselben verwendet und ein anderer weglaufen gelassen, so daß stets partielle Erneuerung stattfindet.

Glendinning (Engl. Pat. 8602, 1885) verwandelt das in den Laugen enthaltene Kupferchlorür in Chlorid, indem er Luft einbläst, wobei wenigstens 2 Mol. freie HCl auf 1 Mol. Salz und nicht unter 3 Mol. $FeCl_2$ auf $2\,Cu_2Cl_2$ vorhanden sein müssen. [Es ist nicht klar, warum dies geschieht, da dann doch mehr Eisen zur Ausfällung verwendet werden muß.] Wenn Arsen zugegen ist, soll man den Überschuß von freier Salzsäure durch Alkali und Kupferoxyd wegnehmen; dann wird beim Durchleiten der Luft das meiste Arsen in Verbindung mit Eisenoxyd niederfallen.

Rawson[1]) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Kupferchlorür durch Chamäleon.

Fällung des Kupfers aus den Laugen. Es geht dieser Fällung zuweilen noch eine besondere Behandlung zur Gewinnung des Silbers voraus, welche jedoch erst am Schlusse beschrieben werden soll. Die Fällung des Kupfers geschieht jetzt überall durch metallisches Eisen, nachdem die sehr sinnreiche Methode von Gibb wieder aufgegeben worden ist. Es soll deshalb in bezug auf die letztere auf meine ausführliche Beschreibung in Dingl. polyt. Journ. **204**, 308[2]) verwiesen und diese Methode nur kurz beschrieben werden. Das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, der in einem späteren Stadium des Prozesses erhalten wird; der Niederschlag von Schwefelkupfer wurde in einer Filterpresse gewaschen, gepreßt und in Flammöfen in gewöhnlicher Weise wie ein reicher Stein verschmolzen. Die saure Mutterlauge, die das sämtliche Glaubersalz enthielt, wurde in einem Ofen zur Trocknis verdampft, mit Kohlenklein gemischt und in einem anderen Ofen reduziert, wobei eine Schmelze mit 34,86 Proz. Schwefelnatrium und 2,40 Proz. Natriumcarbonat entstand (genaue Analyse a. a. O.). Diese wurde mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung in systematischer Weise mit unreiner, durch Verbrennung von Koks erhaltener Kohlensäure behandelt und dabei einerseits Schwefelwasserstoff ausgetrieben, der eben zur Fällung des Kupfers im ersten Stadium des Prozesses diente, und zweitens eine Lösung von Natriumcarbonat erhalten, welche nach dem Eindampfen und Kalzinieren als Soda in den Handel ging. Es ließ sich das ganze Verfahren jedoch nur auf die Laugen anwenden, die durch die mechanischen Röstöfen, also mit einem Minimum von Kochsalzzusatz, erhalten waren, denn bei den gewöhnlichen Laugen würde auf 4 Tle. Natriumsulfat 1 NaCl kommen, und dieses Gemisch eine viel zu geringhaltige Soda geben. Dieses sehr geistreiche und in seinen Einzelheiten genau durchgearbeitete Verfahren war längere Zeit in den Bede Metal Works im größten Maßstabe in Ausführung, ist aber doch wieder aufgegeben worden, teils weil die Kohlensäure zu teuer zu stehen kam, teils weil sich keine Ofensohle konstruieren ließ, die den

[1]) Chem. News **49**, 161. — [2]) Wagners Jahresber. f. 1872, S. 183.

sauren Laugen auf längere Zeit hätte Widerstand leisten können, teils weil die Qualität der erhaltenen Soda zu ungleich war, und endlich weil man das Kupfer nur als Sulfid erhielt und also mit größeren Kosten verschmelzen mußte als bei der Fällung des Kupfers durch metallisches Eisen.

Zu dieser letzteren verwendet man entweder Schmiedeeisen, oder Gußeisen (beide natürlich als Bruch) oder aus dem Rückstande reduziertes „schwammförmiges" Eisen. Abgesehen von dem letzteren, ist das dünnste Bandeisen am besten, und so werden z. B. die Bänder von Baumwollen- und Espartoballen dazu gern genommen. Doch fällt bei leichtem Brucheisen, das nie so rein ist als schweres, auch das reduzierte Kupfer unreiner aus (vgl. unten). Die Fällung geschieht dann in hölzernen Kästen genau von derselben Art, wie sie zum Auslaugen gebraucht werden, mit Dampfleitung versehen. Sie werden mit dem Brucheisen gefüllt, Kupferlauge wird darauf gebracht und Dampf eingelassen; die Erwärmung wird fortgesetzt, bis eine durch Einhalten eines blanken Eisenstreifens angestellte Probe zeigt, daß alles Kupfer gefällt ist. Zu Oker erhitzt man je nach dem Konzentrationsgrade der Laugen zwei- bis dreimal zum Sieden, ehe sämtliches Kupfer ausgefällt ist; der Prozeß dauert ein bis drei Tage und man rechnet einen Eisenverbrauch vom gleichen Gewichte wie das erhaltene Kupfer, wonach ein großer Teil des letzteren als Chlorür in Lösung gewesen sein muß. Alle vier Wochen wird das Zementkupfer aus den Fällgefäßen entfernt und abgewaschen.

Nach der Fällung läßt man in einigen Fabriken die Laugen durch ein Haarfilter abfließen, um das fein verteilte Kupfer zurückzuhalten; das Kupfer wird dann von dem rückständigen Eisen durch Abspritzen mit einem Wasserstrahle, nötigenfalls durch ein Schwenksieb, Bürsten usw. abgewaschen und in Sammelkästen absitzen gelassen. In anderen Hütten wendet man eine viel zweckmäßigere Einrichtung an, nämlich runde Bottiche mit hölzernem Rührwerk, in deren oberem Teile durch Latten ein ringförmiger Raum für das Brucheisen abgesondert ist; das Umrühren der Flüssigkeit bewirkt dann, daß erstens jeder Teil der Flüssigkeit viel schneller in Berührung mit dem Eisen kommt und daher die Entkupferung viel schneller stattfindet als bei der oben erwähnten Methode; zweitens aber wird auch das ausgeschiedene Kupfer gleich von dem Eisen abgewaschen, kann mit der entkupferten Lauge in besondere Klärbottiche abgelassen, und der Prozeß in dem Fällbottich nach Nachfüllung von etwas Eisen sofort ohne Unterbrechung wieder in Gang gesetzt werden.

Ein kontinuierlich wirkender Kupferfällapparat, der aber in der Praxis für den hier vorliegenden Zweck doch nicht gebraucht zu werden scheint, ist von Hauch konstruiert worden[1]). Er besteht aus einem um seine horizontale Achse rotierenden Fasse, das innen mit Leisten versehen und mit Eisenbohrspänen angefüllt ist; Kupferlauge wird eingelassen und infolge der Rotation des Fasses ziemlich schnell entkupfert, wobei zugleich das Kupfer immer vom Eisen abgespült wird. Durch Kombination mehrerer Fässer mit systematischem Einfließen der Lauge in das am längsten in Arbeit stehende kann man es dahin bringen, einen kontinuierlichen Zufluß von Kupferlaugen und kontinuierlichen Abfluß von entkupferten, das Kupfer in Suspension haltenden Laugen zu bewirken. (Abbildung und Beschreibung a. a. O.)

[1]) Dingl. polyt. Journ. **223**, 286.

Ein anderer kontinuierlicher Kupferfällungsapparat rührt von Kerpely her[1]).

Am schnellsten geht der Fällungsprozeß vor sich bei Anwendung von „schwammförmigem“ Eisen, was namentlich auf den Bede Metal Works geschieht. Das zu seiner Darstellung angewendete Verfahren ist von mir in Dingl. polyt. Journ. **219**, 325[2]) beschrieben und der dabei benutzte Ofen abgebildet worden. Das betreffende Produkt wird dargestellt durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohle bei so niedriger Temperatur, daß das Eisen sich nicht karburieren und nicht schmelzen kann, sondern im fein verteilten Zustande, als „Schwamm“, bleibt. Diese Methode, welche in der Metallurgie des Eisens und Stahles vielleicht eine große Rolle zu spielen bestimmt ist (hierher gehören besonders die Versuche von C. W. Siemens), ist in England schon seit 1837 in Angriff genommen worden; für die Fällung von Kupfer, aber nur auf trockenem Wege, haben es Bronac und Deherrypon 1859 angewendet, und auch für die nasse Kupferextraktion führte Gossage noch in demselben Jahre die Anwendung den Eisenschwammes ein, auf welche dann Aas 1861 und Bischof 1862 noch einmal Patente nahmen. Am angeführten Orte sind verschiedene vorgeschlagene Ofenkonstruktionen beschrieben worden.

In der Praxis der Kupferextraktion wird nur eine einzige Art Ofen zur Darstellung des zum Fällen dienenden Eisens angewendet. Dies ist ein Flammofen von der Art, daß die Feuergase, nachdem sie direkt über die Beschickung gegangen sind, unter der Herdsohle wieder zurückkehren und dieselbe indirekt heizen. Die Fig. 567 bis 569 (S. 1466 ff.) zeigen die Konstruktion des Ofens in allen wesentlichen Einzelheiten. Die Gesamtlänge des Ofens ist 8,753 m in der vorliegenden Zeichnung, kann aber bis 19 m genommen werden. Die Arbeitssohle ist 6,695 bis 7 m lang und 2,438 m breit; sie ist durch niedrige, 229 mm hohe Mauern *aa* in drei Abteilungen geteilt, welche auf der einen Seite je zwei Arbeitstüren *bb* haben (oder auch die der Feuerbrücke nächste Abteilung nur eine Tür). Jede Abteilung wird für sich bestellt und fertig gemacht; ein Hinüberschaffen von einer in die andere findet nicht statt. Die gußeisernen Arbeitstüren müssen luftdicht schließen, zu welchem Zwecke sie in Nuten laufen; ganz dasselbe ist der Fall mit der Feuertür. Der Feuerraum ist darauf eingerichtet, eine reduzierende Flamme zu erzeugen; die Rostfläche ist 1,219 m × 0,914 m und die Träger *d* sind 1,016 m, neuerdings sogar 1,422 m, unter der Feuerbrücke angebracht, so daß man eine sehr tiefe Schicht des Brennmaterials erhält, die es nicht gestattet, daß freier Sauerstoff in das Innere des Ofens gelangt. Die Ofensohle wird von Schamotteplatten gebildet, von 102 mm Dicke und mit ineinander gefalzten Rändern; sie ruhen teilweise auf Mauern, welche zugleich die Wände der unteren Zugkanäle bilden, teilweise auf Eisenschienen. Die Flamme, welche durch die unteren Züge gestrichen ist, steigt dann in einem senkrechten Schachte entlang der Feuerbrücke hinab, und von dort geht sie nach dem Schornsteine. Ein Schieber von feuerfestem Tone befindet sich in dem abgehenden Zuge; er muß jedenfalls geschlossen werden, ehe eine Arbeits- oder Feuertür geöffnet wird. Über das 229 mm dicke Ofengewölbe erstreckt sich eine flache gußeiserne Schale *e*, welche von kurzen Säulchen und Trägern unterstützt wird. Sie dient dazu, das Erz zu trocknen und mit Kohle zu mischen; die Mischung

[1]) Wagners Jahresber. 1877, S. 165. — [2]) Ebend. 1876, S. 177.

wird von dort nach dem Inneren des Ofens eingebracht, zu welchem Zwecke gußeiserne Röhren *f*, 152 mm im Durchmesser, durch das Gewölbe hindurchgeführt sind. Der ganze Ofen ruht auf Mauerpfeilern *g*, und die Hüttensohle auf der Arbeitsseite muß hinreichend über derjenigen auf der Abfuhrseite erhöht sein, damit man auf der letzteren die Entleerungskästen zwischen den Tragpfeilern unter den Ofen selbst schieben kann. Die Entleerung erfolgt durch eiserne (152 mm weite) Röhren *h*, welche gerade vor den Arbeitstüren in jeder Ofenabteilung von der Ofensohle durch die Züge durch nach unten hin gehen. Die Entleerungskästen, Fig. 570 und 571 (a. S. 1469), sind von Eisen, von rektangulärem Querschnitt und sich nach oben verjüngend. Der Deckel *a* ist fest und hat in seiner Mitte eine 152 mm weite Öffnung mit aufstehender Flansche *b*, durch welche der Kasten mit der Entleerungsröhre verbunden wird. Der Boden des Kastens ist beweglich und dreht sich an der einen Seite um Angeln *c*, während die andere mit Bolzen und Vorsteckern zur Befestigung versehen ist. Die Öffnung im Deckel ist durch eine gußeiserne Platte leicht verschließbar. Das Ganze läuft auf vier Rädern derart, daß sie die Bewegung des Bodens nicht hindern. Der Inhalt jedes Kastens ist 0,340 cbm.

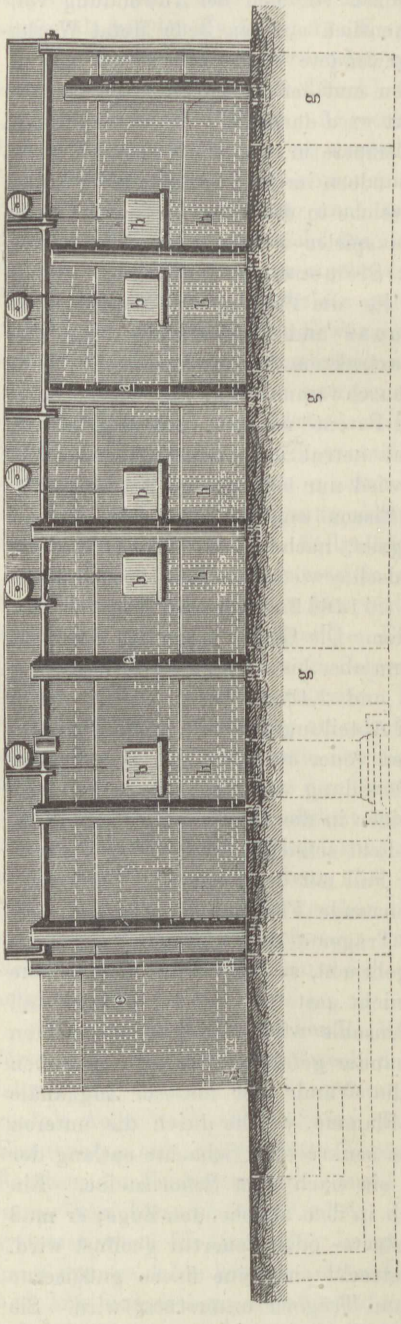
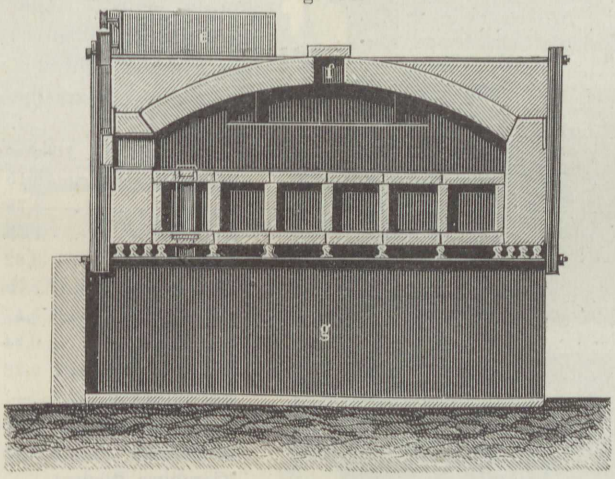


Fig. 567.

Wenn der Ofen hellrotglühend ist, kann er beschickt werden.. Die Beschickung besteht für jede Abteilung aus 1016 kg trockenem „purple ore“ (von der Kupferextraktion zurückbleibendes, mehr oder weniger unreines Eisenoxyd; s. oben) und 305 kg Steinkohlen, die durch ein Sieb von acht Maschen pro Linearzoll (etwa 32 Maschen pro 10 cm hindurchgegangen ist. Wie schon oben erwähnt, geschieht die Beschickung von der gußeisernen Schale über dem Ofengewölbe aus. Die Feuer- und Arbeitstüren werden verschlossen, so daß die Luft einzig und allein durch die Kohlen auf dem Roste eintritt, wobei man dafür sorgt, daß die brennende Masse nicht hohl wird, wodurch un-

verbrauchter Sauerstoff in das Ofeninnere gelangen könnte. Die Reduktionszeit in der ersten (der Feuerbrücke zunächst liegenden) Abteilung beträgt 9 bis 12 Stunden; in der zweiten Abteilung 18 Stunden und in der dritten 24 Stunden. Die Dicke der Schicht auf der Ofensohle beträgt etwa 152 mm. Man muß während der Reduktionszeit jede Abteilung zwei- oder selbst dreimal umkrählen. Trotzdem man dabei den Schieber zumacht, kommt doch etwas Luft in den Ofen; aber das Umarbeiten ist ganz unvermeidlich, weil die Masse sonst zusammenbacken würde. Die oben angegebene Zeit bezieht sich auf helle Rotglut; man kann auch bei sehr schwacher Rotglut arbeiten, und das dabei gewonnene Eisen ist sogar viel besser für Kupferfällung; aber da man in diesem Falle um so viel längere Zeit zur Reduktion braucht (bis

Fig. 568.



60 Stunden), so ist es nicht vorteilhaft, in dieser Weise zu arbeiten. Bei der großen Tiefe der Feuerung braucht man nur zwei- oder dreimal alle 12 Stunden frische Kohlen aufzuwerfen (etwa 15 Ztr. auf 20 Ztr. Erz).

Das Ende der Reduktion wird durch Probieren festgestellt. Man nimmt eine kleine Probe, bedeckt sie auf einer Eisenplatte mit einem Ziegelsteine, bis sie erkaltet ist, und probiert von dem mittleren (unoxydierten) Teile 1 g mit einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte, welche aus einer Bürette unter Umrühren auf den Eisenschwamm laufen gelassen wird; von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen heraus und sieht, ob er noch einen Fleck auf einer blanken Messerklinge hervorbringt oder nicht. Nach Beendigung der Reaktion in irgend einer der drei Abteilungen wird der Schieber geschlossen; zwei der Entleerungskästen werden unter den Ofen gefahren, ihre Öffnungen mit den Ausleerungsröhren durch einen eisernen Reifen und Lehmlutierung verbunden, und die Beschickung möglichst schnell von den Arbeitstüren aus in sie hinabgestürzt. Die Kästen werden dann mit dem losen Deckel verschlossen, abgefahren und 48 Stunden dem Erkalten überlassen. Sie werden darauf mit einem Kran gehoben und die Vorstecker losgeschlagen, worauf der Boden sich um die Angeln dreht und die ganze Masse des reduzierten Eisens wegen der nach oben verjüngten Form des Kastens mit Leichtigkeit herausfällt. Der Schwamm wird darauf in einem schweren Kollergange mit

1,83 m im Durchmesser haltenden Läufern fein gemahlen und durch ein Sieb mit 50 Maschen pro Linearzoll (etwa 20 Maschen pro 1 cm) gesiebt, worauf er zur Verwendung für die Kupferfällung fertig ist.

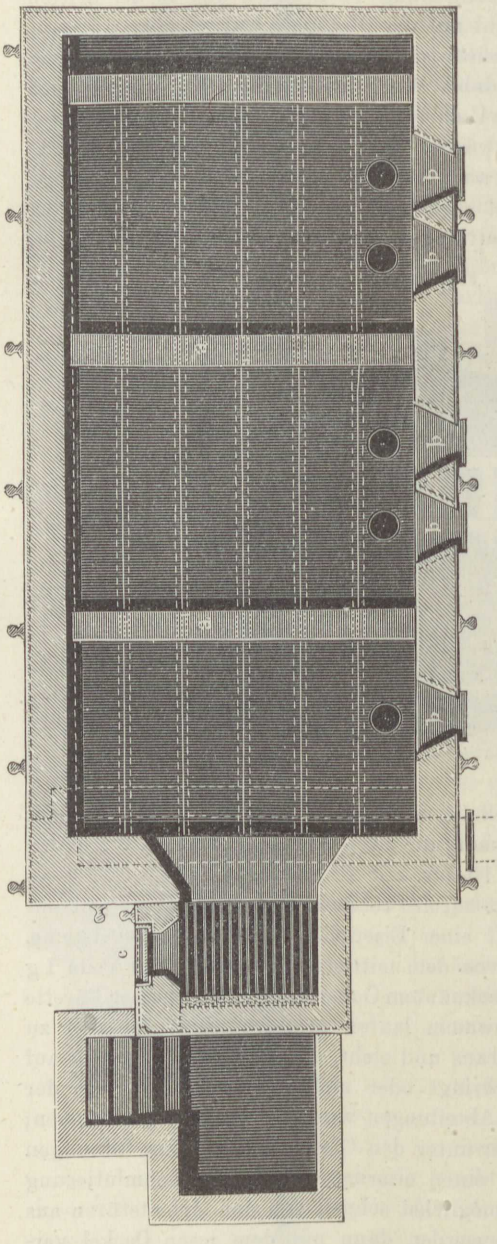


Fig. 569.

Zwei verschiedene Rohmaterialien sind für die Fabrikation des in der Kupferextraktion verwendeten Eisenschwammes vorgeschlagen worden, nämlich Pyritabbrände, so wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen, und das „purple ore" der Kupferhütten selbst. Aus folgenden Analysen desselben Erzes in beiden Stadien geht der chemische Unterschied derselben deutlich hervor:

	Abbrände	Purple ore
Eisenoxyd . . .	78,15	95,10
Eisen	3,76	—
Kupfer.	1,55	0,18
Schwefel	3,62	0,07
Kupferoxyd . .	2,70	—
Zinkoxyd. . . .	0,47	—
Bleioxyd	0,84	0,96
Calciumoxyd . .	0,28	0,20
Natriumoxyd . .	—	0,13
Schwefelsäure .	5,80	0,78
Arsensäure . . .	0,25	—
Kieseliger Rückstand	1,85	2,23
	99,27	99,65

Sowohl G. Bischof als Gossage schlugen den Gebrauch der Abbrände direkt vor, auf Grund des in die Augen springenden Vorteiles, daß man dabei deren Kupfergehalt ohne die vorherige Mühe der nassen Extraktion verwertet. Leider enthalten aber die Abbrände eine merkliche Quantität Arsenik, wie aus obiger Analyse hervorgeht, und dieses Metall bleibt in dem Eisenschwamme, mischt sich dem Zementkupfer bei und verschlechtert die Qualität des schließlich daraus gewonnenen Feinkupfers ganz bedeutend. G. Bischof sagt zwar in seinem Patente von 1862, daß Arsenik und Blei sich bei der Reduktion verflüchtigen. Dies ist aber in der Tat nur mit dem Blei zum großen Teil der Fall; das Arsen existiert in den Erzen wesentlich in Form von arsensaurem Eisen

und Kupfer, welche zu beständigen Arsenmetallen reduziert werden, und in der Tat enthält das aus Abbränden gewonnene schwammförmige Eisen eine derjenigen der Abbrände selbst fast genau entsprechende Quantität Arsen. Auf der anderen Seite bleibt im „purple ore“ nur die unbedeutendste Spur Arsen zurück, und es wird jetzt ausschließlich für Eisenschwamm angewendet.

Fig. 570.

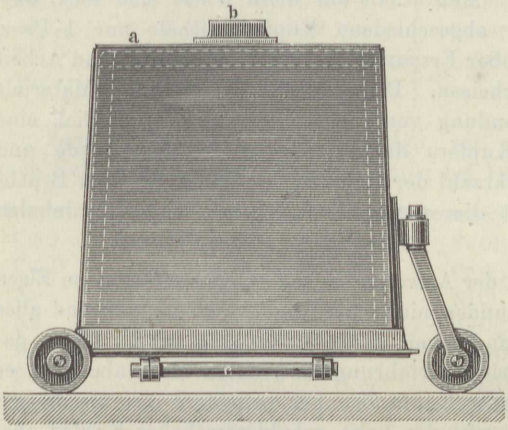
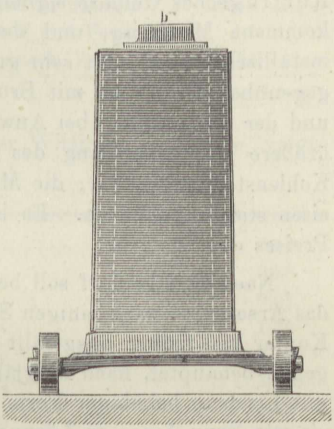


Fig. 571.



Die folgende Analyse zeigt die Zusammensetzung des daraus in dem oben beschriebenen Ofen auf die beschriebene Weise gewonnenen schwammförmigen Eisens:

Eisenoxyd	8,15 Proz.
Eisenoxydul	2,40 „
Metallisches Eisen	70,40 „
Kupfer	0,24 „
Blei	0,27 „
Kohlenstoff	7,60 „
Schwefel	1,07 „
Tonerde	0,19 „
Zink	0,30 „
Kieseliger Rückstand	9,00 „
	99,62 Proz.

Nach einem späteren Patent (Engl. Pat. 8093, 1884) behandelt Bischof Eisenoxyd mit Wassergas, wie es durch Überleiten von Dampf über glühende Kohlen erhalten wird, nachdem durch Abkühlung überschüssiger Dampf daraus entfernt worden ist. Das Gas wird stark erhitzt und in den unteren Teil einer geneigten Retorte eingeleitet, in deren oberes Ende das Erz eingegeben und langsam herabgleiten gelassen wird. Unten kommt es in Berührung mit der Gasmischung und wird durch den darin enthaltenen Wasserstoff reduziert. Das schwammförmige Eisen, welches auf diesem Wege entsteht, wird in einen Behälter ausgeleert, wo es erkalten kann, ohne daß Luft zutritt. Die übrigen Gase, die den größten Teil ihres Wasserstoffes verloren haben, sind infolge ihres Kohlenoxydgehaltes noch immer brennbar; sie treffen im oberen Teile der Retorte auf Luft, verbrennen und erhitzen dadurch das Eisenoxyd vor seiner Berührung mit Wasserstoff so weit, daß eine äußere Heizung meist unnötig ist. Die Arbeit geht bei dunkler Rotglut vor sich.

Niederschlagung des Kupfers durch das schwammförmige Eisen. Wenn man schwammförmiges Eisen zur Kupferabscheidung anwendet, so tut man dies unter fortwährendem Umrühren. In manchen Fabriken geschieht dies durch mechanische Rührwerke, in anderen durch Handarbeit, in Gibbs Fabrik durch ein Gebläse, welches durch einen Kautschukschlauch in dem Bottich hin und her geführt wird. Am besten dürfte sich dazu ein Körtingsches Gebläse eignen. Man erhält auf diese Weise eine sehr vollkommene Mischung, und das abgeschiedene Kupfer enthält nur 1 Proz. metallisches Eisen, mit sehr großer Ersparnis an Raum, Apparaten und Arbeit gegenüber der Arbeit mit Brucheisen. Der größeren Billigkeit des Materials und der Behandlung bei Anwendung von Eisenschwamm steht freilich eine größere Verunreinigung des Kupfers durch unreduzierte Eisenoxyde und Kohlenstoff gegenüber; die Mehrzahl der Fabriken ist daher bei dem Brucheisen stehen geblieben. Es ist dies natürlich auch eine Frage des lokalen Preises des letzteren.

Nach G. Bischof soll bei der Anwendung von schwammförmigem Eisen das Arsen erst nach einigen Stunden niedergeschlagen werden, während alles Kupfer viel früher ausgefällt und somit nicht arsenhaltig wird. Gibb dagegen behauptet, nach langjähriger Erfahrung im größten Maßstabe, daß er mit Eisen in beliebiger Form oder Kupferlösungen beliebiger Art nie die geringste Spur Arsen in Lösung gefunden habe, sobald sämtliches Kupfer ausgefällt ist.

Höpfner (D. R.-P. Nr. 66096) setzt beim Auslaugen so viel NaCl oder $CuSO_4$ zu, daß das Verhältnis $Na_2SO_4 + CuCl_2$ entsteht, und dann metallisches Kupfer, wodurch alles Kupfer als Chlorür ausfällt, mit dem Silber als metallischem Ag. Aus der Mutterlauge kann man Glaubersalz gewinnen. Es werden auch weitere Abänderungen vorgeschlagen.

Die Zusammensetzung der durch die verschiedenen Fällungsmethoden gewonnenen Kupferniederschläge geht aus folgender Tabelle von Gibb hervor:

	Niedersgeschlagen mit		
	Eisenschwamm Proz.	schwerem Brucheisen Proz.	leichtem Brucheisen Proz.
Kupfer	67,50	72,50	67,50
Arsen	0,137	0,306	0,100
Silber	0,011	0,046	0,066
Blei	1,50	2,60	1,74
Eisenoxyd	5,15	4,41	7,56
Kohlenstoff	5,10	—	—
Kieselsäure	3,20	—	—

Zu Oker fand man in dem mit Schmiedeeisen gefällten und bei 100° getrockneten Zementkupfer:

Cu	77,45 Proz.	Co + Ni	0,03 Proz.
Pb	0,63 „	CaO	0,10 „
Ag	0,10 „	MgO + Alkalien	2,71 „
Bi	0,006 „	SO_3	4,58 „
As	0,04 „	Cl	1,19 „
Sb	0,15 „	Unlöslich in Säuren	0,61 „
Fe_2O_3	6,72 „	Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Verlust	3,654 „
Al_2O_3	0,99 „		100,000 Proz.
Zn	1,02 „		
Mn	0,02 „		

Zementkupfer aus Pyritabbränden, von der Wittkowitzer Hütte, zeigte nach Schneider[1]) nach dem Trocknen bei 100°:

Cu	11,30 zusammen	$FeCl_2$	0,16
Cu_2O	65,31 69,45 Cu	$CoCl_2$	0,29
Ag	0,521	$NiCl_2$	0,07
Au	Spuren	$AsCl_3$	1,32
Bi_2O_3	0,19	$PbSO_4$	2,19
Fe_2O_3	3,86	Na_2SO_4	3,39
ZnO	0,45	$CaSO_4$	5,32
As_2O_3	1,18	$MgSO_4$	0,59
P_2O_5	0,20	H_2O	2,98
CuSi	0,32		99,641

Dieses Produkt wird von den Hütten entweder an gewöhnliche (trocken arbeitende) Kupferhütten abgegeben oder in den naß arbeitenden Extraktionshütten selbst verschmolzen. Das aus den wässerigen Lösungen niedergeschlagene Kupfer, wenn es von dem aus den sauren Lösungen gewonnenen getrennt gehalten wurde, kann stets direkt mit Zusatz von Kalk und Schlacken auf Schwarzkupfer verschmolzen werden, während das Kupfer aus den sauren Lösungen häufig so unrein ist, daß man es unter Zusatz von rohem Erz, auch wohl von Sodarückständen und Schlacken zunächst auf einen Kupferstein schmelzen muß, der erst nach einem zweiten Röstschmelzen Schwarzkupfer gibt, das dann dem gewöhnlichen Flammofenraffinationsprozeß unterworfen wird. In anderen Werken aber verschmilzt man den gesamten Kupferniederschlag auf einmal und gibt ihn gleich als feuchten Brei in den Ofen. Es ist übrigens zu beachten, daß der Ofenzug leicht etwas von dem fein verteilten Zementkupfer fortreißt, und die Arbeit muß dementsprechend geführt werden. Die Schlacken davon, die 3 bis 10 Proz. Kupfer enthalten, werden noch verwertet, indem man sie unter Zusatz von Sodarückständen (Schwefelcalcium und Calciumcarbonat) in einem runden (1 m weiten) Schachtofen mit vier Formen auf Stein schmilzt; die Masse sammelt sich in einem Vorherd, wo der Stein sich von der Schlacke trennt, und die Schlacke (ein Singulosilicat) kontinuierlich in untergestellte Wagen abfließt. Um solche Öfen, in denen mitunter das Schmelzen durch erfolgte Eisenabscheidungen erschwert oder unmöglich gemacht wird, leicht abbrechen und erneuern zu können, wird der obere Ofenschacht nebst seiner Mantelmauer von eisernen Säulen getragen,

[1]) Fischers Jahresber. 1884, S. 162.

wodurch der untere eigentliche Ofenschacht bis zu einer Höhe von 1,5 bis 2 m innerhalb der Trägersäulen ganz frei steht. Der darin fallende Kupferstein enthält etwa 30 Proz. Kupfer und wird auf gewöhnlichem Wege durch Rösten, Schmelzen und Röstschmelzen verhüttet.

Die Öfen zum Verschmelzen des Kupferniederschlages, die in den nassen Kupferhütten in England angewendet werden, sind Flammöfen von der bekannten, zu Swansea üblichen, Konstruktion [1]). Nach dem Einschmelzen wird die Schlacke abgeschöpft, und das Kupfer in Sandformen als Schwarzkupfer, „blister copper", abgelassen. Bei Anwendung von Eisenschwamm zur Fällung muß jedoch, weil die vorhandenen Reste von Kohle die direkte Darstellung von Schwarzkupfer hindern, die eine Hälfte des Zementkupfers in denselben Öfen kalziniert werden, welche zur chlorierenden Röstung dienen. Dabei wird die Kohle verbrannt und ein Teil des Kupfers oxydiert; das Röstgut wird dann mit der anderen Hälfte des Zementkupfers gemischt und wie oben auf Schwarzkupfer verschmolzen. Dieses wird raffiniert durch Röstschmelzen zur Oxydation von Eisen, Schwefel usw. mit darauf folgender Reduktion des entstandenen Kupferoxydes durch Zusatz von Holzkohle oder „Polen" auf die bei der Kupferverhüttung übliche Art und Weise.

Das dabei produzierte Kupfer ist rein und zäh, und hat in dem englischen Kupfermarkte einen guten Namen. Seine Reinheit gegenüber dem auf trockenem Wege erschmolzenen Kupfer kann aus folgenden Analysen ersehen werden:

	Kupfer aus dem nassen Prozesse		Kupfer aus dem trockenen Prozesse	
			Marke B S.	„Tough" (hammergar)
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Silber	0,022	0,016	0,035	0,047
Arsen	0,030	0,170	0,105	0,090
Antimon	0	Spur	0,010	Spur
Wismut	0,006	0,019	0,035	0,130
Blei	0	0,002	—	—

Die völlige Entfernung des Arsens soll gelingen nach einem Patente von Bischof (1862) durch Niederschlagung mit schwammförmigem Eisen, nach Down [2]) durch fast vollständige Neutralisierung der Kupferlaugen mit Kalk, und darauf folgende Fällung mit Eisen, wobei die fremden Metalle in Lösung bleiben sollen (?). Gibb erklärt beide Angaben für völlig irrig (vgl. oben S. 1470); aber es ist möglich, daß bei dem Downschen Verfahren das Arsen schon vorher, nämlich bei der Neutralisation, als Eisenarseniat entfernt wird.

Statt Eisen empfahl Weldon (Engl. Pat. 5607, 1882) als billiger, das bei seinem Verfahren der Chlordarstellung und anderweitig abfallende Chlorcalcium zu verwenden, welches eine gemischte Lösung der Chloride von Kupfer und Natrium gibt, die Gips in Suspension hält. Letzteren sollte man abfiltrieren und das Kupfer dann durch Kalk ausfällen. Praktische An-

[1]) Siehe z. B. Stölzels Metallurgie, S. 221. — [2]) Englisches Patent von 1870; s. auch Dingl. polyt. Journ. **224**, 197.

wendung scheint dieser Vorschlag nicht gefunden zu haben; er ist jedenfalls zu kompliziert und teuer.

Betriebsresultate. In Duisburg wurde nach Hasenclever[1]) aus 1000 kg Rio Tinto-Kiesabbränden gewonnen: 610 kg Eisenoxyd (purple ore), 34 kg Kupfer, 29,5 g Silber und 0,1 g Gold. Da der Verkauf der großen Mengen purple ore schwierig war, so haben die Duisburger Werke ein eigenes Hochofenwerk errichtet.

Clemmer[2]) gibt folgende Kalkulation für die tägliche Behandlung von 200 t des Gemisches von Abbränden und Salz zu Natrona. 80 Arbeiter zu 1,50 bis 2,50 Doll. Lohn, zusammen = 134,75 Doll. Abladen von Abbränden und Salz, Aufladen von purple ore = 35 Doll. 21 t Salz = 63 Doll. Feinkies = 7 Doll. 20 t Kohlen = 20 Doll. $5^1/_2$ t Brucheisen = 38,50 Doll. Reparaturen, Amortisation, Generalkosten = 40 Doll. Insgesamt 338,25 Doll. = 187 Doll. pro 2000 Pfd. (= 907 kg) Abbrände.

Anderweitige Verwertung von Kiesabbrandlaugen.

Spinzig und Wannag (D. R.-P. Nr. 255 454) elektrolysieren die Laugen unter gleichzeitiger Verwendung der Extraktionsflüssigkeit zur Extraktion der im Elektrolyseur untergebrachten Erze, wobei der Elektrolyt mechanisch durch den Raum zwischen der Anode und einer diese zylindrisch umgebenden Kathode hindurchgepreßt wird, wodurch schädliche Nebenwirkungen auf das niedergeschlagene Metall vermieden werden. Auch kann zu demselben Zwecke die schweflige Säure durch die hohle Anode gegen die außerhalb befindliche Kathode getrieben werden. Es wird ein besonders dafür tauglicher Apparat beschrieben.

Weeks (Amer. Pat. 1048 247) gewinnt aus diesen Laugen Schwefelsäure und Eisenoxyd durch Zerstäuben in einem genügend hoch erhitzten Rotationsofen und Absorption der Dämpfe in einem Zylinder mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure. Der im Ofen bleibende Calciumrückstand wird in einer Kühlkammer durch Luft in saures Eisenoxyd umgewandelt.

Mc Fetridge und die American Sheet and Tinplate Co. (Amer. Pat. 1 045 723) filtrieren die Laugen und konzentrieren sie durch Oberflächenheizung auf 30 bis 35° Bé, worauf sie bis zum Ausfallen von wasserfreiem Sulfat erhitzt werden; aus der Mutterlauge werden durch Kühlen in einem Rührbottich weitere Mengen von wasserfreiem und wasserhaltigem Ferrosulfat erhalten. Die Eisensulfate werden mit 1 kg Kohle gemischt und in einem Muffelofen auf Rotglut erhitzt, wobei SO_2 und SO_3 entweichen und in die Schwefelsäurefabrik gehen, während das zurückbleibende Eisenrot durch Auswaschen mit Wasser vom Ferrosulfat befreit und in einer Filterpresse ausgepreßt wird.

Die Mackay Copper Process Company (D. R.-P. Nr. 278153) behandelt das geröstete Erz mit einer sehr schwachen, z. B. 2 proz. Lösung von Ferrichlorid und elektrolysiert die erhaltene Lauge.

Van Arsdale (Amer. Pat. 1119477 und 1119478) röstet Kupfererze mit Schwefelkies mit oder ohne Chlornatrium, laugt das Produkt aus, setzt

[1]) Berl. Ber. 1896, S. 2862. — [2]) Min. Ind. 8, 202.

Schwefeldioxyd zu und scheidet das Kupfer durch Elektrolyse aus, stellt die Elektrolyse ein, sobald Sulfit niedergeschlagen wird und verwendet die rückständige saure Lösung zur Auslaugung einer frischen Erzmenge.

Behandlung der Pyritabbrände zur Gewinnung des Silbers.

Die kupferhaltigen Pyritabbrände enthalten nach Phillips durchschnittlich 0,0027 Proz. Silber und 0,0001 Proz. Gold. Diese Metalle gehen bei der chlorierenden Röstung in Chloride über und finden sich, wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlornatrium, das Silber größtenteils, das Gold wenigstens teilweise, in den durch Extraktion des Röstgutes erhaltenen Laugen vor. Um dies zu befördern, wird sogar von Phillips beim Auslaugen noch besonders Kochsalz zugesetzt. Die Gewinnung dieser Metalle findet jetzt in den meisten Fabriken statt, und zwar gewöhnlich nach der Methode von Claudet (Engl. Pat. 282 von 1870). Diese beruht auf der Fällung des Silbers aus den Laugen durch ein in Wasser lösliches Jodid als Jodsilber, welches in Lösungen von Chloriden ganz unlöslich ist. Nur die drei ersten Laugen, die 95 Proz. alles Silbers enthalten (vgl. oben S. 1462), werden dazu genommen; die Verdünnung der übrigen Laugen würde die Gewinnung des Silbers aus ihnen unrentabel machen. Man läßt die betreffenden Laugen, ehe sie zur Fällung mit Eisen kommen, vollkommen klären, zieht sie in einen geeichten Bottich ab und bestimmt ihren Silbergehalt genau, indem man ein abgemessenes Quantum von Lauge mit Salzsäure und einer Lösung von Bleiacetat versetzt und dann Jodkaliumlösung zusetzt. Der entstehende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und mit einem aus Soda, Borax und feinstem Kohlenstaub bestehenden Flusse geschmolzen; der erhaltene Bleiregulus wird abgetrieben und aus dem Gewichte des erhaltenen Silberkorns das Gewicht des in den Laugen enthaltenen Silbers berechnet. Man setzt nun der Lauge eine zur Silberfällung vollständig ausreichende Menge einer titrierten Jodkalium- (oder Jodzink-) Lösung zu, deren Verdünnung so bemessen ist, daß es ungefähr $^1/_{10}$ des Volumens der Lauge ausmacht, läßt den Niederschlag absetzen, prüft im Laboratorium, ob wirklich alles Silber gefällt ist, und läßt, wenn dies der Fall ist, die über dem Niederschlage stehende Lauge nach gehöriger Klärung in die Kupferfällgefäße, wo sie wie andere Kupferlaugen behandelt wird. Die Menge des zur Fällung verbrauchten Jodids ist viel größer als die der Silbermenge entsprechende, da auch ein Teil des in die Lösung übergegangenen Bleies als Jodblei gefällt wird. Vermutlich wird das Silber vor dem Blei gefällt; da es aber nicht möglich ist, dem gesamten in der Lösung vorhandenen Silber das zu seiner Fällung nötige Jodid zuzuführen, bevor es auch mit Bleilösung in Berührung kommt, so erhält man einen sehr viel Blei enthaltenden Niederschlag, welcher notwendigerweise eine entsprechende Menge Fällungsmittel absorbiert. Die vorzugsweise aus Jodsilber, Jodblei und Bleisulfat (das sich bei der Abkühlung der Lauge mit niederschlägt) bestehende Fällung wäscht man gut mit Wasser aus und behandelt den feuchten Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge davon zusammen hat, in der Wärme mit metallischem Zink unter Zusatz von etwas Salzsäure. Hierdurch werden Jodsilber und Jodblei vollständig, das Bleisulfat teilweise, zersetzt und man bekommt einerseits eine Zinkjodid enthaltende Lauge, welche in einem ihrem Jodgehalte

entsprechenden Verhältnis wieder zur Fällung neuer silberhaltiger Laugen benutzt wird, andererseits einen mit Zinkstückchen vermischten Metallschwamm, welcher folgende Zusammensetzung hat:

Silber	5,95
Gold	0,06
Blei	62,28
Kupfer	0,60
Zinkoxyd	15,46
Eisenoxyd	1,50
Kalk	1,10
SO_3	7,68
Unlöslicher Rückstand	1,75
Sauerstoff und Verlust	3,62
	100,00

und an Silberhütten abgegeben wird. Gewöhnlich wird zu der silberhaltigen Kupferlauge zuerst die von der Reduktion des Jodsilbers herrührende Jodzinklösung gesetzt und der letzte Rest des Silbers erst mit Jodkaliumlösung gefällt. Ein gewisser Verlust an dem letzteren ist nicht zu vermeiden, trotz aller angewendeten Sorgfalt. Von dem in den Abbränden enthaltenen Silber gewinnt Phillips auf diesem Wege etwa zwei Drittel, von dem Golde ebenso viel; manche andere sind jedoch damit nicht zufrieden und haben das Verfahren wieder aufgegeben, wahrscheinlich weil in manchen Fällen bei der chlorierenden Röstung zu viel Kupferchlorür entsteht (seine Menge schwankt von 0 Cu_2Cl_2 auf 6,70 $CuCl_2$, bis auf 0,62 Cu_2Cl_2 gegen 3,75 $CuCl_2$) und bei dessen Gegenwart das Silber unvollständig niedergeschlagen zu werden scheint, wenn das lösliche Jodid zugesetzt wird. In der Hütte von Phillips wurde ganz besondere Sorgfalt darauf verwendet, die Bildung von Kupferchlorür zu vermeiden, und gerade deshalb war wahrscheinlich das Claudetsche Verfahren dort erfolgreicher als anderwärts.

Eine bedeutende Verbesserung des Claudetschen Verfahrens, wenn sie sich bewährte, würde der Vorschlag vorstellen, den E. L. Mayer 1877 in England patentiert hat. Man soll nämlich die Kupferlösung mit einer Lösung von Leim und Jodkalium fällen; die Kupferlösung kann konzentriert sein und braucht nur wenige Tausendstel Prozent Silber zu enthalten. Nach Absetzen des Niederschlages setzt man zu der Lösung etwas Tannin, worauf noch ein geringer Niederschlag entsteht. Die Niederschläge werden mit verdünnter Säure gewaschen, der nämlichen, welche auch zur Lösung der Kupfererze benutzt wird, um die darin enthaltenen Kupferverbindungen zu entfernen. Dann wird der Niederschlag nach Neutralisierung der Säure mit Kalk in einer rotierenden Trommel mit Schwefelalkalien behandelt, so lange, bis alles Jod entfernt ist; die jodidhaltige Lösung wird zur Fällung neuer Silbermengen benutzt, die zurückbleibenden Sulfide von Blei, Silber usw. werden aber auf Silber verarbeitet. Der Zusatz von Leim bzw. später Tannin, hat natürlich den Zweck, das sonst ungemein fein suspendierte und dadurch der Gewinnung zum Teil entgehende Jodsilber in einer größeren Masse gelatinösen Niederschlages einzuschließen und mit zu Boden zu reißen.

Nach Clemmer[1]) ist das Claudetsche Verfahren in Amerika jetzt nirgends mehr in Betrieb (wohl aber in England, s. unten S. 1477 f.). Man läßt das

[1]) Min. Ind. 8, 202; 9, 289.

Silber und Gold im Zementkupfer, aus dem es dann wiedergewonnen wird; die Hütten, die das Kupfer auf elektrolytischem Wege raffinieren, sowie die Kupfervitriolfabrikanten bezahlen 95 Proz. des Wertes der Edelmetalle.

Ein anderes Verfahren, von Gibb und Gelstharpe (Engl. Pat. 624, 1871), beruht auf der Beobachtung, daß aus einer schwach silberhaltigen Kupferlösung, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, der bei weitem größte Teil des Silbers schon mit den ersten Anteilen des Schwefelkupfers niederfällt; man unterwirft also sämtliche Kupferlaugen vor der Behandlung mit Eisenschwamm erst einer solchen partiellen Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Kupferlaugen, entstanden durch Behandlung des Produktes der chlorierenden Röstung von Pyritabbränden mit verdünnter Säure, werden in Holzkästen von 3,4 m im Quadrat und 0,92 m Höhe abgelassen und ein Strom Schwefelwasserstoff eingeblasen. Zur Erzeugung des letzteren dient Sodarückstand, der in Holzgefäßen von 1,8 m im Quadrat und 1,8 m Höhe auf einem falschen Boden (Bretter mit Ofenschlacken bedeckt) liegt. Aus einem höher stehenden Bottich fließt verdünnte Salzsäure unter dem Doppelboden ein und 0,6 m unter dem Deckel wieder aus, wobei ihr Zufluß so geregelt wird, daß die austretende Flüssigkeit so gut wie gar keine freie Säure mehr enthält. Die Entwickelungskästen brauchen nicht gasdicht zu sein, weil eine Luftpumpe das Gas aus ihnen beständig aussaugt und in die Fällungsbottiche bläst. Zu dem letzteren Zwecke hat das Druckrohr Ventile für jeden einzelnen Fällungstrog, und davon ausgehend ein 76 mm weites Kautschukrohr, das am Boden des Troges liegt, aber durch eine leichte, an seinem Ende befestigte Stange von dem Arbeiter in dem Troge hin und her bewegt wird. Bei dem großen Überschuß an Kupfer ist ein Entweichen von freiem Schwefelwasserstoff gar nicht zu bemerken. Die Fällung wird eingestellt, wenn so nahe wie möglich 6 Proz. des Kupfers als Sulfid ausgeschieden sind; man erkennt dies, indem man vor und nach der Fällung des Kupfers mit Cyankalium titriert, was von Knaben ohne alle chemische Kenntnis ausgeführt wird. Gewöhnlich dauert dies 20 Minuten. Während das ohne Abscheidung des Silbers aus den Pyriten gewonnene Kupfer im Durchschnitt 18 Unzen Silber pro Tonne enthält (eine Tonne enthält 32666 ounces troy), findet man nach obiger Operation in dem späterhin durch Eisenschwamm gefällten Kupfer nur noch zwei bis drei, höchstens vier Unzen Silber pro Tonne. Die gefällten 6 Proz. Kupfersulfid dagegen enthalten 200 Unzen Silber pro Tonne Kupfer. Merkwürdigerweise geben die Laboratoriumsversuche, wobei das gewöhnliche, ziemlich reine, aus Schwefeleisen bereitete Schwefelwasserstoffgas angewendet wurde, lange nicht so günstige Resultate wie der Großbetrieb mit dem durch Kohlensäure und atmosphärische Luft sehr verdünnten Gase aus Sodarückstand; es gelingt zwar im Großen, aber nicht im Kleinen, fast sämtliches Silber schon mit den ersten 6 Proz. Kupfer niederzuschlagen, und es scheint, als ob gerade die Verdünnung des Gases die Ursache davon wäre. Der Niederschlag ist übrigens sehr voluminös, und man läßt ihn daher, um den Prozeß nicht zu sehr aufzuhalten, in den Fällungströgen nur vorläufig absitzen, zieht die klare Lauge ab (zur Fällung mit Eisen) und läßt den Schlamm in besondere Kästen laufen, wo man durch längeres Stehenlassen noch mehr klare Kupferlauge abziehen kann; er wird dann durch öfteres Dekantieren mit Wasser möglichst ausgewaschen und schließlich in einer Filterpresse ausgepreßt. Das so erhaltene feuchte Sulfid wird nun in einem

Flammofen von derselben Konstruktion, wie sie zur ersten chlorierenden Röstung dienen, geröstet. Man erhält dabei etwa ein Viertel als Kupfersulfat; der Rest ist Oxyd, auch wohl Oxychlorid, und das Silber scheint nach dem Kalzinieren sämtlich als Chlorid vorhanden zu sein; wenigstens ist immer mehr Chlor zu finden, als dem Silber entspricht, was sich leicht erklärt, wenn man bedenkt, daß ein so voluminöser Niederschlag, wie der oben beschriebene, sich im Großen nie vollkommen auswaschen und von Salzsäure oder Chloriden befreien läßt.

Das Röstgut wurde früher auf Kupfervitriol verarbeitet, indem man es mit Schwefelsäure behandelte, wobei das Silber vollständig im Rückstande blieb; dieser Rückstand enthielt dann 600 Unzen Silber pro Tonne. Weil aber Kupfervitriol damals nur sehr schwer und zu schlechten Preisen verkäuflich war, so ging Gibb zu einem komplizierteren Verfahren über. Das kalzinierte Produkt wird erst zu einem groben Pulver gemahlen, mit Wasser ausgewaschen und die Kupfersulfatlösung, die höchstens eine Unze Silber pro Tonne Kupfer enthält, wie gewöhnlich mit Eisenschwamm gefällt. Der von Kupfervitriol befreite Rückstand (größtenteils Kupferoxyd) wird dann in schwach konischen Holzbottichen auf eine Filtrierschicht von Stroh und Heidekraut gelegt und mit heißer gesättigter Kochsalzlauge systematisch ausgezogen; er enthält nach dieser Behandlung nur noch drei bis vier Unzen Silber pro Tonne Kupfer, was man vernachlässigen kann, und wird in den gewöhnlichen Schmelzöfen verhüttet. Die Kochsalzlauge nimmt so gut wie sämtliches Silber als Chlorid auf, enthält aber, trotz des vorherigen Auswaschens mit Wasser, immer noch Kupferchlorid, vermutlich durch lösende Einwirkung des Kochsalzes auf Kupferoxychlorid. Diesem unvermeidlichen Kupferchloridgehalte schreibt es Gibb zu, daß die einfachst scheinende Methode zur Abscheidung des Silbers aus der Lauge, die Fällung durch metallisches Kupfer, als zu zeitraubend aufgegeben werden mußte; es bildete sich jedenfalls zu viel Kupferchlorür. Man fällt also statt dessen die Lösung mit Kalkmilch, welche alle Metalle niederschlägt, und behandelt den Niederschlag (nach dem Auswaschen des Chlorcalciums durch Wasser) mit verdünnter Schwefelsäure, welche das Kupfer auflöst, und nach dessen Auswaschen einen Rückstand von 9 Proz. Silbergehalt (als Chlorsilber), im Werte von 14100 ℳ pro Tonne zurückläßt; dieser wird dann an Silberschmelzereien in Birmingham abgegeben. Das Produkt besteht außer dem Chlorsilber wesentlich aus den Sulfaten von Kalk und Bleioxyd; es enthält bis 30 Proz. Blei, welches, ebenfalls aus den Pyriten stammend, zugleich mit dem Silber durch die verschiedenen oben genannten Prozesse geht und sich mit ihm zugleich immer mehr konzentriert. Seine genaue Zusammensetzung ist:

Silber	8,77
Bleioxyd	28,66
Kupferoxyd	3,75
Eisenoxyd	2,61
Kalk	13,67
Schwefelsäure (SO_3)	31,72
Chlor	4,70
Wasser	4,20
Unlöslicher Rückstand	1,40
	99,48

Die Ausführung der beschriebenen Prozesse ist nicht so schwierig, als es den Anschein hat, weil sämtliche gewonnenen Kupferlaugen einfach in den allgemeinen Fabrikprozeß eingehen, und die zu behandelnden Volumina sich immer mehr und schließlich auf ein sehr kleines Maß reduzieren. — Aus einer Tonne Pyritabbränden erhält man auf diese Weise etwa eine halbe Unze Silber im Werte von 2,50 ℳ bei höchstens 0,75 ℳ Unkosten, entsprechend einem Reingewinne von 1,75 ℳ für 1000 kg Abbrände.

Zu Oker versuchte man, nach Bräuning, nach ganz analogem Prinzip das Silber durch partielle Ausfällung mit Schwefelnatrium zu gewinnen. In der früher von Gibb dirigierten Fabrik ist man übrigens später zu dem Claudetschen Verfahren übergegangen.

Eine neue Entsilberungsmethode wurde 1875 von Chadwick und Jardine (Engl. Pat. 2951 von 1875) patentiert und in Hendersons Fabrik zu Irvine ausgeübt. Man verdünnte dort die Kupferlaugen auf 1,100 bis 1,25 Volumgewicht und setzte eine sehr schwache Lösung von Bleizucker dazu, die allem vorhandenen Silber, Arsen, Antimon und Wismut zusammen äquivalent war, weniger dem schon im Pyrit enthaltenen Blei. Gewöhnlich brauchte man pro Tonne etwa 230 g braunen Bleizucker. Beim Umrühren damit erhielt man einen hellgelben Niederschlag, bestehend aus 53 Proz. Bleisulfat, 5 bis 6 Proz. Silbersulfat und 3 Unzen feinen Goldes auf die Tonne des Niederschlages (etwa $^1/_{100}$ Proz.). Nach gutem Waschen konnte man daraus das Gold und Silber durch Schmelzen und Raffinieren in gewöhnlicher Weise gewinnen. Außer der Gewinnung der edlen Metalle hatte man noch den Vorteil, ein von Arsen, Antimon und Wismut freies Kupfer zu erhalten.

Nach einem Patente von Snelus (1875) soll man in die Lösung der Kupferlaugen von der chlorierenden Röstung vermittelst eines Gebläses fein verteilten Eisenstaub einblasen, und zwar gerade hinreichend, um 19 Proz. alles vorhandenen Kupfers zu fällen; dieses soll dann 80 Proz. alles Silbers, welches in Lösung vorhanden war, mit niederreißen.

Nach Phillips (Engl. Pat. 3923 von 1887) wird der Kupferniederschlag mit Kochsalz und Soda gemischt, mit etwas Wasser angefeuchtet, zu Brei gemahlen, getrocknet und mit Flammenfeuer unter Umrühren geröstet, bis alles Kupfer in CuO und das Silber in AgCl übergegangen ist. Die Verflüchtigung von Kupfer- und Silbersalzen wird durch das zugesetzte Alkalisalz verhindert. Der gerösteten Masse wird das Chlorsilber durch Auslaugen mit heißer Kochsalzlösung oder auf anderem Wege entzogen.

Thilo[1]) gibt besondere Vorschriften für die Bestimmung der kleinen im Pyrit enthaltenen Silbermengen (0,003 bis 0,008 Proz.)

Verwertung des Natriumsulfates, Eisens usw. aus den Mutterlaugen von der Kupferfällung.

Wie dies nach Gibb und Gelstharpe geschehen sollte, ist schon oben (a. v. S.) kurz berührt worden. Meist läuft die saure Mutterlauge in die Flüsse, und das darin enthaltene Glaubersalz geht verloren. Es wurde jedoch in einer großen Hütte eine Zeitlang folgendes Verfahren zu seiner

[1]) Chem.-Ztg. 1886, S. 822.

Verwertung eingeschlagen, bei dem auch Eisenoxyd im Zustande solcher Feinheit und Reinheit gewonnen wurde, daß es der besten Eisenmennige gleichkam und auch im großen als solche verkauft wurde. Das Sulfat wurde in feinkörniger Form und ebenfalls im Zustande sehr großer Reinheit gewonnen, nämlich nur $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proz. Kochsalz und nie eine Spur Eisen enthaltend; es wurde auch faktisch zur Glasfabrikation verwendet. Das Verfahren war folgendes:

Die saure Mutterlauge von der Kupferfällung wurde in einem Ofen mit Ziegelsohle zur Trockne eingedampft, die resultierende Masse, die aus Natriumsulfat, Natriumchlorid und Eisensalzen bestand, in einem anderen Ofen schwach geglüht und unter aufrechten Mühlsteinen sehr fein gemahlen; die Masse wurde darauf in einem Muffelofen ganz derselben Art, wie sie zum chlorierenden Rösten angewendet werden, sorgfältig kalziniert, bis sämtliche Eisensalze auf die höhere Oxydationsstufe gebracht waren. Nach dem Kalzinieren wurde das Produkt in einem mit Rührwerk versehenen Zylinder mit Hilfe von Dampf in Wasser gelöst und die Lösung dem Klären überlassen; das Eisenoxyd setzte sich ab und bedurfte nur des Auswaschens, um reine Eisenmennige darzustellen und in den Handel zu gehen.

Die Lösung (wesentlich Na_2SO_4 und NaCl enthaltend) wurde in Dampfpfannen konzentriert. Diese waren zylindrisch, 3,05 m im Durchmesser, 1,83 m hoch, geheizt durch Dampf von 40 Pfd. (2,72 Atm.) Überdruck, der in einer in fünf oder sechs Windungen um den Umfang der Pfannen herumgehenden und 51 oder 76 mm von derselben abstehenden Schlange zirkulierte. Das beim Konzentrieren sich abscheidende Salz wurde durch ein Rührwerk gehindert, sich an dem Boden und den Seiten der Pfanne und um die Schlange herum in Krusten abzusetzen. Das Rührwerk bestand aus einer stehenden, in einem Zapfenlager am Boden der Pfanne rotierenden Welle mit sechs horizontalen Armen. Die Konzentration wurde bis auf 1,37 bis 1,40 Vol.-Gew. der Flüssigkeit, je nach deren Zusammensetzung, fortgesetzt; es fand sich dann, daß fast sämtliches Sulfat ausgeschieden war; die Flüssigkeit mit dem suspendierten Salze wurde in einen Abtropfkasten mit falschem Siebboden abgelassen, das Salz mit etwas kochendem Wasser gewaschen, um die Mutterlauge zu entfernen, und dann in einem Ofen getrocknet, wobei es ein Produkt von oben angegebener Reinheit ergab.

Dieses Verfahren, welches augenscheinlich ziemlich erheblichen Aufwand an Kohle erfordert, machte sich nicht bezahlt, als später der Preis der Kohlen höher stieg, und wurde deshalb aufgegeben. Es ist zurzeit auch noch nicht wieder aufgenommen worden, dürfte aber Beachtung für solche Fälle verdienen, wo Brennmaterial billig und reines Sulfat und Eisenmennige wertvoll sind. Übrigens dürfte gerade der erste, mit Gibbs Verfahren gemeinschaftliche Schritt, nämlich das Abdampfen der sauren Laugen in einem Ofen mit Ziegelsohle, meiner Ansicht nach zu den technisch schwierigsten Aufgaben gehören, deren Überwindung durch eine verbesserte Konstruktion der Ofensohlen ein großes Desideratum darstellt.

Ellis[1]) will die Konzentration der Laugen durch Hitze nur teilweise vornehmen und dann die Kristallisation von Glaubersalz durch Abkühlung

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 613.

bewirken. Augenscheinlich war dieses Verfahren damals nur in kleinem Maßstabe probiert worden.

E. de Cuyper (D. R.-P. Nr. 53261 und 54131) kühlt die Laugen auf 3° unter Null ab, wobei das Natriumsulfat vollkommen auskristallisiert, während die Chloride (von Eisen, Zink, Natrium usw.) bei — 10° noch nicht erstarren sollen. Um letztere zu gewinnen, wird nach Entfernung des Natriumsulfats die Lauge vollständig eingedampft und der Rückstand geglüht; reines Eisenoxyd bleibt zurück, während Chlorzink in Lösung geht und durch Kalkmilch gefällt wird.

Jurisch (D. R.-P. Nr. 41737) will die Abfallslaugen von der Kupferextraktion auf folgendem Wege zu gute machen. Die Laugen werden in mit Rührwerk versehenen Bütten durch Calciumcarbonat beinahe neutralisiert. Dann bläst man Luft und Dampf ein und fügt in dem Maße, wie Ferrisulfat entsteht, Kalkmilch zu, ohne es aber zu einer vollständigen Sättigung der Säure kommen zu lassen. Sobald alles Eisen ausgefällt ist, läßt man den Schlamm in Klärgefäße ab, zieht die klare Lauge ab und läßt den Absatz durch eine Filterpresse gehen. Er enthält etwas Zinksalz, Calciumsulfat und Calciumcarbonat und kann an Eisen angereichert werden, wenn man ihn das nächste Mal zur Sättigung von frischer Lauge verwendet. Das so entstandene basische Eisensulfat läßt sich zur Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid, Eisenoxydfarbe usw. verwenden. Die davon abgezogene Lauge wird in einem Rührbottich mit so viel Kalk vermischt, daß basische Reaktion entsteht. Das nun ausfallende Zinkhydroxyd enthält etwas basisches Eisensulfat, kohlensaures Mangan und Calcium und kann in passender Art verwertet werden.

Nach einer Mitteilung der Erfinders in Chem. Ind. 1888, S. 3 geben 50 cbm Abfallslauge, 40 g $ZnCl_2$ im Liter enthaltend (aus 1,5 bis 3 Proz. Zink haltendem Pyrit) nach seinem Verfahren 806 kg Eisenoxyd, mit Calciumsulfat gemischt, 3600 kg schwefelsaures Ammoniak, 1444 kg Zinkoxyd (mit 50 Proz. Zink), 3245 kg Kochsalz und ein wenig Chlorkalium. Alles dies ist jedoch nur aus Laboratoriumsversuchen abgeleitet, da das Verfahren von Jurisch keine praktische Anwendung gefunden hat. Immerhin wollen wir aus seinem Aufsatze die Analyse der von ihm verarbeiteten Lauge mitteilen, welche in der Wittkowitzer Eisen- und Kupferhütte aus ungarischem Pyrit erhalten worden war. 1 Liter davon enthielt:

8,6 g	freie HCl
73,0 „	Na_2SO_4
3,6 „	K_2SO_4
16,9 „	NaCl
40,3 „	$ZnCl_2$
25,9 „	$FeCl_2$
3,1 „	Fe_2Cl_6
6,4 „	andere Substanzen.

Auch gibt Jurisch daselbst den Kupfer- und Zinkgehalt einer großen Anzahl von Pyritsorten an.

Wigg, Steele und Wigg (Engl. Pat. 13722, 1884) mischen die Abfalllauge mit einer äquivalenten Menge von Chlorcalciumlauge aus dem Weldonschen Chlorverfahren, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von Gips bildet, den man durch eine Filterpresse abscheidet und als „pearlhardening“ (Permanentweiß) zur Füllung von Papierzeug usw. verkauft. Das

Filtrat behandelt man mit Kalkmilch, oxydiert das niederfallende Ferrohydroxyd durch Einblasen von Luft oder Chlor, wäscht es in einer Filterpresse und erhält daraus durch Glühen Farben von verschiedener Schattierung. Nach einem anderen Patente von Wigg (Engl. Pat. 5620, 1885) soll man das Eisen mit Schwefelammonium niederschlagen und ein drittes Patent (11129, 1885) beschreibt Apparate zu diesem Zwecke. Brewer (Engl. Pat. 1348, 1885) verfährt anfangs wie Wigg nach dessen erstem Patente, entfernt aber nach Filtration des Gipses das Eisen durch Calciumcarbonat, Kobalt und Nickel durch Chlorkalk und gewinnt aus der Lauge das Zink durch Elektrolyse.

Das Patent von Bird (Engl. Pat. 12458, 1887) enthält nichts wesentlich Neues.

Grabowski (D. R.-P. Nr. 71917) will die Laugen durch Eindampfen und Auskristallisieren des Sulfats auf 52° Bé bringen und dann durch einen elektrischen Strom von hoher Stärke unter Verwendung von Elektroden aus Blei bzw. Kupfer an den Kathoden Arsen und Antimon in regulinischer Form ausscheiden.

Andere Kupferextraktionsverfahren für Pyritabbrände.

P. Spence behauptet, daß man bei seinem mechanischen Röstofen (vgl. S. 518 ff.) alles Kupfer bis auf 0,24 Proz. in löslicher Form, nämlich als Sulfat, erhalte und dadurch die chlorierende Röstung überflüssig werde.

H. und Ch. N. Hills (Engl. Pat. 1021, 1878) trennen die groben und feinen Teile der Pyritabbrände durch Sieben. Das Feine wird in gewöhnlicher Art chlorierend geröstet; das Grobe wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ausgelaugt und das Kupfer dann durch Eisen niedergeschlagen.

Ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Pyritrückständen ist schon früher von Jetzler beschrieben worden [1]). Er verarbeitete Pyrit von Borsa-Bánya (Marmaros, Ungarn), der nur 1,01 Kupfer enthielt. Die Abbrände dieses Kieses verwittern sehr leicht beim Liegen an der Luft, und nach dem Absieben des nicht verwitterten Kernes durch ein Sieb mit zehn Maschen auf 1 qcm ist das Kupfer mit heißer verdünnter Salzsäure von 2 bis 3° Bé extrahierbar, wobei wahrscheinlich das Eisenchlorid wirksam ist, welches auf die niedrigeren Schwefelungsstufen des Kupfers wirkt, indem es selbst in Chlorür übergeht. Beim Auslaugen erhält man Lösungen von 16° Bé, die neben dem Kupfer noch Silber, Blei, Aluminiumsulfat usw. enthalten; aus ihnen werden die Metalle durch Brucheisen gefällt und der Niederschlag entsprechend seinem Kupfer- und Silbergehalte an ein Hüttenwerk verkauft. Das Verfahren wies dort, ohne Verwertung der (als Eisenerz augenscheinlich sehr wenig wertvollen) Rückstände einen sehr geringen Reinertrag auf.

Ein anderes Verfahren zur „größtmöglichen Verwertung von kupferarmen Kiesen“ ist 1873 dem Baron Leithner in Österreich patentiert worden [2]). Man soll die Pyritabbrände, wie sie aus den Schwefelsäurefabriken kommen,

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **217**, 478; Wagners Jahresber. 1876, S. 172. — [2]) Dingl. polyt. Journ. **211**, 349.

in einem an einen Eisenhochofen angebauten, durch das Gichtgas geheizten Röstofen mit 36 Proz. Kalkhydrat zusammenschmelzen, das Schmelzgut (welches bei Schmöllnitzer Erzen durchschnittlich 49,5 Proz. Eisen und 1,1 Proz. Kupfer enthalte) in dem Hochofen auf Roheisen verschmelzen, das nun 2,09 Proz. Kupfer enthalten soll, und dieses Roheisen zur Gewinnung von Zementkupfer verwenden, wobei sein eigener Kupfergehalt mit verwertet wird. Dieser Vorschlag scheint jedoch nur im Stadium des Projektes geblieben zu sein, und man kann deshalb über seine praktische Ausführbarkeit nicht urteilen.

Einige englische Patente von Mason (vom 4. und 6. August 1877, 2984, 2992, 2993) enthalten absolut nichts Neues.

Die Patente von Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. 5601, 1886 und 3704, 1887) zur Extraktion von Gold, Silber und Kupfer aus Pyrit können hier nur kurz erwähnt werden. John Hargreaves teilt mir folgendes über seine 1887 angestellten Versuche mit diesen Verfahren mit. Er behandelte die wie gewöhnlich erhaltenen Röstrückstände in einer geschlossenen Kammer mit Feuergasen und überschüssiger Luft, um allen zurückgebliebenen Schwefel zu verbrennen, ließ so weit abkühlen, daß sich kein Kupferchlorid verflüchtigen konnte, ließ dann Chlorwasserstoffgas durch die Masse bis zu genügender Chlorierung hindurchstreichen, laugte die Masse in Kästen, nach Anfeuchtung mit starker Salzsäure, mit Wasser aus und erhielt so das rückständige Eisenoxyd in Stücken, welche unmittelbar in den Hochofen gebracht werden konnten. Die ursprünglich angewendeten Röstrückstände enthielten, je nach der Korngröße, 1,00 bis 1,09 Proz. Cu löslich in Wasser, 0,71 bis 1,09 Proz. löslich in Salzsäure von 1,01 Vol.-Gew.; 1,61 bis 2,79 Proz. unlöslich. Sie wurden durch ein Sieb mit sieben Öffnungen pro Linearzoll gesiebt und, wie oben beschrieben, chloriert; der Durchschnittsgehalt betrug dann aus dem oberen Teile der Kammer 3,90 Proz. Cu löslich in Wasser, 0,63 löslich in schwacher Salzsäure, 0,56 unlöslich; aus dem unteren Teile der Kammer 3,51 bzw. 0,77 und 0,28 Proz. Die Behandlung zum Verbrennen des Rückstandsschwefels dauerte 26 bis 96 Stunden, die Chlorierung 24 bis 72 Stunden. In den Laugen fand sich ziemlich viel Silber und etwas Gold; im gewaschenen Rückstande blieb nur 0,08 bis 0,12 Proz. Cu zurück. Ob das Verfahren irgendwo in der Praxis in Arbeit steht, ist mir nicht bekannt.

Chase (D. R.-P. Nr. 120277) mischt gemahlene Kiesabbrände mit ein wenig Kohle, röstet das Gemisch bei voller Rotglut unter Luftzutritt, mischt das Produkt mit einer dem Kupfergehalt entsprechenden Menge Kochsalz und verfährt dann wie gewöhnlich.

Tixier (D. R.-P. Nr. 209508) extrahiert Kupfer und andere Metalle (außer Gold) aus Pyritabbränden durch Behandlung mit Chlor in statu nascendi, in saurer Lösung bei 70 bis 80°, z. B. indem er sie mit 2 bis 5 kg Chlorkalk mischt und Schwefelsäure oder lauwarme Salzsäure zusetzt.

Pezzolato (Öster. Pat. 3882) gewinnt aus den Abbränden Eisensulfat neben dem Kupfer. Die Abbrände, mit 2 Proz. Kohle gemischt, werden unter Luftabschluß erhitzt. Nach dem Erkalten und Pulverisieren der Masse zieht man die magnetisch gewordenen Teile durch einen magnetischen Erzabscheider heraus und fällt aus der sauren Lösung das Kupfer durch metallisches Eisen.

Entkupferung sehr armer Erze.

Neuerdings ist der Fall viel häufiger als früher geworden, daß man Erze mit wenig (1 bis 2 Proz.) Kupfer verwenden muß, deren Abbrände zu kupferarm sind, um die chlorierende Röstung in der im Hauptteil dieses Kapitels beschriebenen Art zu führen, während doch die Eisenhütten, an die die Abbrände zur Gewinnung des Eisens gehen, sich diesen Kupfergehalt nicht gefallen lassen wollen und können. In diesem Falle wird in verschiedenen Fabriken die S. 1421 ff. erwähnte Säurelaugerei ohne vorhergehende chlorierende Röstung ausgeführt. Zuweilen läßt man die Abbrände für diesen Zweck erst an der Luft verwittern, um möglichst viel Kupfer schon in wasserlösliche Form überzuführen; zuweilen aber bringt man die Abbrände ganz frisch oder selbst noch warm in die Säurekästen. Welches Verfahren vorzuziehen ist, richtet sich nach der Beschaffenheit des Erzes und der Abbrände und muß für jeden Spezialfall ausprobiert werden.

Die Säurekästen sind mit Blei ausgeschlagene Holzkästen mit falschem Lattenboden oder sonstigem Siebboden. Die Laugerei findet in derselben Weise wie bei den chlorierend gerösteten Abbränden statt (vgl. S. 1456 ff.); d. h. man beginnt, nach Eintragen einer Post Abbrände, mit den dünnen Waschlaugen einer früheren Operation, denen man 2 bis 3 Proz. Schwefelsäure vom Gewicht der Abbrände zusetzt. Nach zweitägiger Einwirkung läßt man diese erste Lauge ab, die nun zur Entkupferung kommt und wiederholt nun die Auslaugung mit noch dünneren Waschlaugen und schließlich mit frischem Wasser, so daß sie im ganzen etwa in einer Woche beendigt ist. Wie oben beschrieben, werden die entstehenden dünnen Waschlaugen mittels Dampfinjektoren in andere Säurekästen hinübergepumpt.

Die Ausfällung des Kupfers geschieht, wie S. 1463 ff. beschrieben, durch Eisenabfälle unter Erwärmung auf 50 bis 60°, und ist in etwa 24 Stunden beendigt. Am Boden der (ausgebleiten) Fällungskästen findet sich das Kupfer in schlammiger Form und wird entweder an Kupferhütten abgegeben oder aber durch Rösten in einem Flammofen in Kupferoxyd umgewandelt, um dann durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in Kupfervitriol umgewandelt zu werden.

Es ist auf diesem Wege kaum möglich, sämtliches Kupfer aus den Abbränden zu entfernen, aber man kommt doch auf einen für den Hochofen unschädlichen Betrag herunter.

Die Fabrikation von Kupfervitriol aus Abbränden von sehr wenig kupferhaltigen Kiesen beschreibt Millberg in Chem.-Ztg. 1906, S. 511. Die durch Auslaugung erhaltene Flüssigkeit wird mit einem Luftstrome behandelt, wodurch das Eisen in Gestalt von Hydroxyd ausgefällt wird, und das Kupfer bleibt als Sulfat in Lösung. Bei Gegenwart von Mangan wird dieses ausgehalten, indem man das Kupfer mit Kalkmilch bei Siedehitze ausfällt. Die Tonerde fällt vor dem Kupfer aus und kann dadurch gleichfalls entfernt werden.

Anlage einer Kupferextraktionsfabrik.

Hierbei muß man, um die sehr bedeutenden Massen von festen Substanzen und Laugen leichter transportieren zu können, die Niveauverhältnisse sorgfältig berücksichtigen. Zu Oker, zu Hebburn usw. sind alle Apparate

terrassenförmig angeordnet. Die Anordnung zu Oker ist von Bräuning a. a. O. durch Zeichnungen wiedergegeben worden. Oben befindet sich ein Beschickungsboden, dem die Abbrände und das Salz durch Hundeläufe zugeführt werden. Daran schließen sich zwei Kollermühlen, von denen jede täglich 15 t Erz und $2^1/_4$ t Salz auf 2 mm Korngröße zerkleinern kann. Durch Hunde wird das Erz den etwas tiefer liegenden Röstöfen zugeführt, welche durch wieder tiefer liegende Gasgeneratoren gefeuert werden. Unterhalb der Röstöfen folgen in drei absteigenden Terrainstufen die Laugereikästen, die Fällkästen für das Zementkupfer, und Reservoire für die Endlaugen, aus welchen sie durch Injektoren wieder gehoben und zur Auslaugung der Erze von neuem verwendet werden.

Statistisches.

Nach einem Bericht des englischen Generalinspektors der Bergwerke für das Jahr 1909 betrug die Menge der kupferhaltigen Pyritabbrände, die in diesem Jahre in Großbritannien verarbeitet wurden, 414 680 t, und es wurden daraus 14 285 t metallisches Kupfer, 1822 Unzen Gold und 317 461 Unzen Silber gewonnen (1 Unze = 28,35 g). Die Edelmetalle wurden durch das Verfahren von Claudet (s. oben S. 1474) erhalten.

Österreich führte im Jahre 1913 118 452 t Kiesabbrände zur Eisengewinnung ein, und exportierte 28 293 t.

In Deutschland betrug nach Chem. Ind. 1913, S. 493; 1914, S. 323 die Jahreserzeugung an Kiesabbränden und abgerösteter Zinkblende:

	Kiesabbrände	Abgeröstete Zinkblende
1909	535 311	379 856 t
1910	602 639	386 242 t
1911	750 202	403 405 t
1912	809 485	470 347 t

Vierzehntes Kapitel.

Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik.

Die hauptsächlichsten Anwendungen der Schwefelsäure sind folgende:

I. Im mehr oder weniger verdünnten Zustande (60° Bé und darunter). Zur Darstellung von Natriumsulfat und Salzsäure, und dadurch mittelbar von Soda, Chlorkalk, Seife, Glas und unzähligen anderen Produkten. Ferner von Superphoshat und anderen künstlichen Düngemitteln. Diese beiden Anwendungen dürften wohl mindestens $^3/_4$ aller erzeugten Schwefelsäure verbrauchen. Weitere Anwendungen sind: zur Darstellung der schwefligen Säure, Salpetersäure, Stearinsäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Borsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Essigsäure; des Phosphors, Jods, Broms; der Sulfate von Kalium, Ammoniak, Baryt (Blanc fixe), Kalk (als „Perlweiß"), namentlich auch zur Abscheidung von Baryt oder Kalk als Sulfate bei chemischen Prozessen; der Sulfate von Magnesium, Tonerde, Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber (als Durchgangsstadium für Kalomel und Sublimat); in der Metallurgie des Kupfers, Cobalts, Nickels, Platins, Silbers; zur Reinigung (Beize) der Eisenbleche für Verzinnung und Verzinkung derselben, zu der des Kupfers, Silbers usw. Zur Fabrikation des Kaliumbichromats, zur Betreibung galvanischer Elemente, also in der Telegraphie, zu der galvanischen Vergoldung, Versilberung usw.; für Akkumulatoren; zur Fabrikation des gewöhnlichen Äthers und der künstlichen Ätherarten; zur Fabrikation des Garancins; zur Darstellung und Reinigung vieler organischer Farbstoffe, namentlich des oxydierenden Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure; zur Darstellung von Pergamentpapier; zur Reinigung mancher Mineralöle; zuweilen zu derjenigen des Leuchtgases; zur Fabrikation des Stärkesirups und Stärkezuckers; zur Saccharifikation des Getreides; zur Neutralisation der alkalischen Reaktion von zur Gärung bestimmten Flüssigkeiten (Melasse, Preßhefenfabrikation); von Kohlensäure für moussierende Getränke; zur Vorbereitung des Talges zum Ausschmelzen; zur Gewinnung von fetten Säuren aus Seifenwässern; zur Zerstörung der Pflanzenfasern in gemischten Lumpen; zum Entkletten (Carbonisieren) der Wolle; ganz allgemein in der Färberei, dem Zeugdruck, der Gerberei; als chemisches Reagens in unzähligen Fällen; in der Medizin gegen Bleivergiftungen und in vielen anderen Fällen.

Die Bekämpfung des Unkrautes mit Schwefelsäure wird in Südfrankreich betrieben. Die Säure wirkt stark wasserentziehend und zerlegt die im Protoplasma enthaltenen Salze. Für einige Unkräuter genügt eine 8 bis 10proz.

Lösung, andere erfordern 12 bis 14proz. Säure. Auch gegen Schnecken und gegen einige Krankheiten des Getreides ist diese Behandlung wirksam. Auf 1 ha Boden braucht man 1000 Liter Flüssigkeit[1]).

II. Im konzentrierten Zustande (gewöhnliche Säure von 66° Be) zur Darstellung der fetten Säuren durch Destillation, zur Reinigung des Rüböles; zur Fabrikation von Pikrinsäure, Nitrobenzol und anderer Nitrokörper und Salpetersäureester; zur Reinigung des Benzols, des Petroleums, Paraffinöles und anderer Mineralöle; zum Austrocknen der Luft, namentlich für Laboratoriumszwecke; auch zum Trocknen von Chlorgas in Deacons Verfahren (hierzu kann man auch Säure von 60° Bé verwenden); im allgemeinen als wasserentziehendes Mittel; zur Erzeugung von Kälte durch Verdampfung von Wasser im luftverdünnten Raume.

III. In möglichst konzentriertem Zustande (als Säure von 96 bis 98 Proz. H_2SO_4 und Monohydrat) zur Affinierung des Goldes und Silbers, Entsilberung des Kupfers usw.; zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, zum Auflösen des Indigos; zur Darstellung vieler Nitrokörper und Salpetersäureester; namentlich wird sie für die Fabrikation von Nitroglyzerin und Nitrozellulose (Schießwolle) stets so stark als möglich verlangt.

IV. Als rauchendes Vitriolöl. Zur Fabrikation vieler organischer Sulfosäuren; in der Fabrikation künstlicher Farbstoffe, in erster Linie des Indigos und Alizarins; zur Reinigung von Ozokerit; zur Darstellung von Stiefelwichse; zur Verstärkung von gewöhnlicher Schwefelsäure für die Fabrikation von Pyroxylin usw.

Statistisches.

Deutschland. Für die Statistik früherer Jahre verweise ich auf die früheren Auflagen dieses Werkes.

Für 1898 schätzt Hasenclever[2]) die Schwefelsäureerzeugung in Deutschland wie folgt:

	Säure von 60° Bé
Aus 55 183 t deutschem Kies	80 015 t
„ 332 004 t ausländischem Kies	571 046 t
„ Blende	136 868 t
„ gemischten Erzen in Freiberg, Oker und Mansfeld	50 738 t
„ Gasreinigungsmasse	6 915 t
Im ganzen	845 582 t
Oder wirkliches H_2SO_4	659 554 t

Diese Schätzung beruht auf der Annahme eines Ausbringens von 143 Tln. Säure von 60° Bé auf 100 Tle. deutschen Kies, oder 172 Tle. Säure auf 100 Tle. spanischen Kies.

Im Jahre 1900 betrug die Einfuhr von Schwefelsäure nach Deutschland 20 634 t, die Ausfuhr 37 738 t; 1901: Einfuhr 18 502 t, Ausfuhr 42 853 t; 1902: Einfuhr 22 205 t, Ausfuhr 47 666 t. Die Produktion an rauchender Schwefelsäure wird angegeben für 1897: 4685 t; 1898: 14 094 t; 1899: 19 526 t. Dies scheint aber nur das in den Handel gekommene Oleum zu betreffen, nicht die von den Erzeugern selbst zur Farbenfabrikation usw. verbrauchte Menge.

[1]) Naturw. Umschau d. Chem.-Ztg. 1904, S. 91. — [2]) Chem. Ind. 1899, S. 25.

Da im Jahre 1901 488632 t Schwefelkies nach Deutschland eingeführt wurden, also 156000 t mehr als 1898, so werden wir die deutsche Schwefelsäureproduktion dieses Jahres, unter der Annahme, daß sich die übrigen Faktoren seit 1898 nicht erheblich geändert hatten, auf 878000 t wirkliches H_2SO_4 schätzen dürfen. Sie kam mithin derjenigen von Nordamerika etwa gleich und stand nur unbedeutend hinter derjenigen von Großbritannien zurück.

Im Jahre 1904 betrug die Ausfuhr an Schwefelsäure aus Deutschland 52696 t, die Einfuhr 16087 t; die Gesamtproduktion für dieses Jahr[1]):

aus Pyrit	1 100 000 t	Säure 60° Bé
„ Blende und Gasreinigungsmasse . .	200 000 t	„ „
	1 300 000 t	Säure 60° Bé

Hiervon wurden etwa 500000 bis 600000 t verbraucht zur Fabrikation von Superphosphat, 150000 t für schwefelsaures Ammoniak. Etwa 250000 t wurden durch Kontaktprozesse in Form von hochgradigen Säuren erhalten und zur Fabrikation von Farbstoffen und Sprengstoffen verwendet; der Rest für die Fabrikation von Natriumsulfat, Tonerdesulfat und andere Zwecke. Die Ein- und Ausfuhr Deutschlands betrug in Tonnen:

Jahr	Eingeführt	Ausgeführt
1907	59 753	49 902 t
1908	61 391	60 588 t
1909	74 384	63 817 t
1910	86 713	66 581 t
1911	99 653	64 888 t
1912	98 573	75 962 t
1913	130 256	64 968 t

Genaue Angaben über die Fabrikation von Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid und flüssiges Schwefeldioxyd für das Jahr 1908 finden sich in Chem. Ind. 1910, S. 753 ff., woraus wir folgenden Auszug geben. Die Gesamtproduktion Deutschlands im Jahre 1908 betrug 1150524 t, berechnet als H_2SO_4. Hiervon war nur 6 Proz. mehr als 100prozentig, d. h. enthielt oder bestand aus Anhydrid, was beweist, daß das Bleikammerverfahren noch immer viel mehr als die Kontaktverfahren angewendet wurde. Die Zahl der Arbeiter betrug 6883. Von dem Rohmaterial bestand 55,8 Proz. aus Pyrit (davon nur 11,4 Proz. aus Deutschland, das übrige meist aus Spanien stammend), und 35,5 Proz. aus Zinkblende (davon 81,3 Proz. deutschen Ursprungs). 78,9 Proz. der Schwefelsäure wurden aus Pyrit, 15,7 Proz. aus Blende, der Rest aus Erzen, Steinen, Gasreinigungsmasse, Ofenbruch, Schwefel und Schwefelwasserstoff hergestellt. Die Erzeugung von flüssigem Schwefeldioxyd betrug 5430 t. An Kiesabbränden wurde erhalten 489311 t, davon 60,3 Proz. kupferreiche Kiesabbrände, einschließlich der abgerösteten Erze und Steine, 30,2 Proz. gewöhnliche und 9,5 Proz. zinkreiche Abbrände. Das Gewicht der abgerösteten Zinkblende betrug 357202 t.

Im Jahre 1909 produzierte Deutschland 1296316 t gewöhnliche und 133395 t rauchende Schwefelsäure.

---

[1]) Nach Hasenclever, Chem. Ind. 1905, S. 52.

Für 1910 schätzt Duisberg [1]) die Produktion Deutschlands auf 1 250 000 t Schwefelsäure, berechnet als H_2SO_4, davon 400 000 t durch Kontaktverfahren dargestellt.

Nach Chem. Ind. 1912, S. 503; 1913, S. 493; 1914, S. 322 und Chem.-Ztg. 1914, S. 1241 wurde im Deutschen Reiche an Schwefelsäure produziert (berechnet auf H_2SO_4):

Jahr		Dazu verbrauchter Schwefelkies	Zinkblende
1909	1 223 075	970 120	193 944 t
1910	1 380 739	1 093 722	217 630 t
1911	1 500 230	916 265	479 329 t
1912	1 649 681	981 556	554 760 t

ferner:

Jahr	t	
1909	59 011	andere Erze, Gasreinigungsmasse, Schwefel, Schwefelwasserstoff usw.
1910	69 378	
1911	104 583	
1912	79 892	

Es wurde an Kiesabbränden, einschließlich der abgerösteten Blei- und Kupfererze und Blei- und Kupfersteine gewonnen:

Jahr	t	Davon kupferreiche Proz.	gewöhnliche Proz.	zinkreiche Proz.
1909	535 311	57,3	32,7	10,0
1910	602 639	57,8	33,7	10,5
1911	750 202			
1912	809 785			

Abgeröstete Zinkblende:

Jahr	t	Jahr	t
1909	379 856	1911	403 405
1910	386 242	1912	470 347

Es bestanden im Deutschen Reiche [2]) an Schwefelsäurebetrieben:

Jahr	Im ganzen	Davon mit Bleikammern	Mit Kontaktverfahren	Beiden Verfahren	Verbrauch an Schwefelkies	Davon inländischer	Verbrauch an Zinkblende	Davon inländische
1909	103	80	5	17	738 437 t	82 154 t	458 402 t	374 460 t
1910	103	79	6	17	835 878 t	101 279 t	458 464 t	377 665 t
1911	112	86	7	17	916 265 t	105 741 t	479 329 t	390 696 t
1912	109	83	8	15	981 556 t	103 996 t	554 760 t	411 114 t

Im Jahre 1913 wurden im Deutschen Reiche 18 neue Anlagen für Schwefelsäure und eine für Anhydrid genehmigt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 6. — [2]) Einzelheiten in Chem. Ind. 1912, S. 506 ff.; 1913, S. 492; 1914, S. 321.

Zur Herstellung von Schwefelsäure wurde in Deutschland nach obiger Quelle ferner verwendet:

Jahr	Salpetersäure in Betrieben	Chilisalpeter	Beides	Gesamtwert der verarbeiteten Stoffe ℳ	Jahreserzeugung berechnet als H_2SO_4 t	Wert der erzeugten Schwefelsäure ℳ
1909	44	33	20	55 620 000	1 223 075	43 306 000
1910	50	32	24	59 350 000	1 380 739	47 349 000
1911	54	24	25	75 164 000	1 500 230	50 434 000
1912	56	24	18	88 572 000	1 649 681	50 321 000

Deutschlands Ein- und Ausfuhr von Schwefelsäure und Anhydrid[1]):

	1910:	1911:	1912:	1913:
Einfuhr	86 743	99 653	98 573	130 256
Ausfuhr	66 518	64 888	75 688	64 968

Großbritannien. Die meisten der in unseren früheren Auflagen enthaltenen statistischen Angaben über Schwefelsäureproduktion in Großbritannien sind nicht nur veraltet, sondern beruhen auch auf ganz unsicherer Basis, da eine amtliche Statistik der produzierten Schwefelsäure nicht geführt wird, und sollen daher nicht wiederholt werden. Wir führen nur folgendes an:

Die Zahl der im Jahre 1889 in Großbritannien und Irland unter Inspektion stehenden Schwefelsäurefabriken, einschließlich derjenigen, welche ihre Säure vollständig selbst weiter verarbeiteten, betrug 253. Im Jahre 1901 gab es in England und Irland 172, in Schottland 24 Fabriken; nur zwei arbeiteten nach dem Kontaktverfahren.

Für spätere Jahre entnehmen wir den amtlichen Berichten der englischen Sodainspektion folgende Angaben über die Zahl der Schwefelfabriken, wobei unter Nr. I die Bleikammerbetriebe, unter Nr. II die anderweitigen, nur Säure konzentrierenden oder nach dem Kontaktverfahren arbeitenden Fabriken aufgezählt sind.

	1907		1908		1909		1910		1911		1912		1913	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
A. Im eigentlichen England u. Irland .	154	89	152	86	151	88	150	90	149	89	146	89	146	90
B. In Schottland . .	20	14	20	14	20	14	20	14	20	14	20	14	20	14

Die Zahl der Schwefelsäurefabriken nach dem Bleikammersystem hat sich demnach in den letzten Jahren ein wenig verringert, aber die Inspektoren bemerken, daß die Produktionsmenge sich vergrößert hat, indem die Fabriken jetzt mehr als früher produzieren.

Man kann ganz ungefähr annehmen, daß in Großbritannien und Irland seit einer Reihe von Jahren etwa 1 000 000 t H_2SO_4 produziert wird[2]). Nach

[1]) Chem. Ind. 1912, S. 120; 1913, S. 104; 1914, S. 99. — [2]) Duisberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, S. 6.

dem Board of Trade Bulletin Nr. 67 [1]) wurde im Jahre 1913 aus Großbritannien und Irland Schwefelsäure im Werte von 62700 £ ausgeführt und solche aus Deutschland im Werte von 1200 £ eingeführt.

Für das Jahr 1911 wird die Einfuhr an Schwefelsäure nach Großbritannien auf 3076 t, die Ausfuhr auf 4764 t angegeben; für 1912: Einfuhr 0, Ausfuhr 1040 t; für 1913: Ausfuhr 8525 t; für 1914: Ausfuhr 4736 t.

Frankreich. Nach Chem. Ind. 1911, S. 416 betrug der Verbrauch an Pyrit in diesem Lande und die daraus (auf der Basis von 100 t Schwefelsäure auf 45 t Pyrit) berechnete Erzeugung von Schwefelsäure, reduziert auf Säure von 52° Bé:

Jahr	Verbrauch an Pyrit t	Produktion von Schwefelsäure t	Jahr	Verbrauch an Pyrit t	Produktion von Schwefelsäure t
1900	397 000	883 000	1906	589 000	1 308 000
1901	461 000	1 024 000	1907	615 000	1 366 000
1902	423 000	940 000	1908	592 000	1 317 000
1903	408 000	907 000	1909	508 000	1 130 000
1904	426 000	947 000	1910	—	1 350 000
1905	518 000	1 150 000			

Nach L'Engrais Nr. 17, 1911 [2]) wurden im Jahre 1911 in Frankreich 1350000 t Schwefelsäure von 52 bis 53° Bé in 73 Fabriken erzeugt, meistens aus Pyrit, nur 30000 t aus Blende, und nur zwei Fabriken verbrannten Rohschwefel. Die Fabriken sind folgendermaßen verteilt:

Lokalität	Zahl der Fabriken	Produktion an Säure t
Paris und Nachbarschaft	10	200 000
Nordfrankreich	11	300 000
Nordwestfrankreich	9	130 000
Ostfrankreich	2	10 000
Zentralfrankreich	9	250 000
Westfrankreich	13	200 000
Südwestfrankreich	7	130 000
Südfrankreich	12	130 000
Ganz Frankreich	73	1 350 000

Die meisten Fabriken arbeiten nach dem Bleikammerverfahren, aber die Société St. Gobain (die allein 17 Fabriken in Frankreich und eine in Spanien hat) teilweise nach dem Kontaktverfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik, und die Fabriken von Malétra und Kuhlmann nach dem Schroeder-Grillo-Verfahren.

[1]) Abgedruckt in Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, S. 136. — [2]) Durch Chem. Ind. 1912, S. 78.

Österreich-Ungarn:

Jahr			t		t
1912	Einfuhr von	gewöhnlicher Schwefelsäure	36 501;	Ausfuhr	16 066
1912	„ „	rauchender „	213;	„	150
1913	„ „	gewöhnlicher „	24 886;	„	14 805
1913	„ „	rauchender „	36;	„	97

In Ungarn existierten im Jahre 1909 neun Fabriken, die im Jahre 240 000 t Schwefelsäure produzierten.

Die geschichtliche Entwickelung der Industrie von Schwefelsäure und Oleum in Österreich-Ungarn beschreibt Martell in Chem. Ind. 1911, S. 205.

Italien besaß im Jahre 1879 13 Schwefelsäurefabriken, meist von kleinem Umfange, mit einer Gesamtproduktion von 7140 t 50gräd., 2210 t 60gräd. und 3520 t 66gräd. Säure (alles nach Baumé), insgesamt 9483 t H_2SO_4. Seit jener Zeit hat sich die Schwefelsäureproduktion in jenem Lande stark vergrößert. Nach Candiani[1]) besaßen im Jahre 1895 die italienschen Fabriken 108 400 cbm Kammerraum, was bei voller Arbeit wenigstens 65 000 t H_2SO_4 im Jahre entsprechen würde. Nach amtlichen Angaben erwähnt Chiaraviglio, daß 1900 in Italien Säure im Betrage von 220 000 t Schwefelsäure, berechnet als H_2SO_4, fabriziert wurde, was unwahrscheinlich hoch klingt. Das meiste wurde für Düngerfabrikation gebraucht und nur etwa 5 Proz. im konzentrierten Zustande verkauft. Nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 117 erzeugte Italien:

	1900	1901
Schwefelsäure (Stärke nicht angegeben)	229 555	235 172 t
Salpetersäure („ „ „)	2 071	2 069 t

Im Jahre 1910 betrug[2]) die Produktion an Schwefelsäure in Italien 644 643 t im Werte von 22 956 000 Lire, im Jahre 1912[3]) 634 521 t im Werte von ungefähr 22 838 000 Lire.

Belgien produzierte im Jahre 1899 210 000 t Schwefelsäure 50° Bé = 164 000 t H_2SO_4, davon etwa 60 Proz. aus Blende, 40 Proz. aus Schwefelkies, im Jahre 1911 etwa 300 000 t, auf 60° Bé berechnet. In diesem Jahre bestanden in Belgien 26 Fabriken mit Bleikammern und einem Kammerraum von etwa 400 000 cbm.

Schweden produzierte im Jahre 1911 in neun Fabriken 126 810 t Säure von 50° Bé, im Jahre 1912 126 749 t.

Spanien produzierte aus Hüttenröstprozessen im Jahre 1911 16 000 t Säure.

Rußland. Für frühere Jahre verweisen wir auf die letzte Auflage dieses Werkes. Sulér[4]) machte folgende Angaben über die damalige Jahresproduktion von Schwefelsäure in Rußland (die Einheit bedeutet Tonnen von Säure von 54° Bé). In den Fabriken zu Ushkoff 20 000 t, in der Tentelewschen 24 000 t, in 25 anderen Fabriken 112 000 t. Eingeführt vom Auslande wurde fast gar nichts. Als Ausgangsmaterial diente früher meist sizilianischer Schwefel, heutzutage Pyrit, der zum Teil in Rußland (Ural, Kaukasus, Donetz) gewonnen, aber meist aus Spanien, Portugal, Schweden und

[1]) Chem. Ind. 1895, S. 153. — [2]) Ebend. 1912, S. 146. — [3]) Ebend, 1914, S. 159. — [4]) Verh. d. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. **1**, 747 (1905).

Norwegen eingeführt wird. Die meiste Schwefelsäure wird im Distrikt Baku, zur Reinigung von Petroleum und Schmierölen, verbraucht.

Nach dem Chem. Trade Journ. **48**, 230 (1911) sagt die Russische kaiserliche Gesellschaft aus, daß die dortige Schwefelsäurefabrikation während der letzten zehn Jahre sich nicht sehr zufriedenstellend entwickelt hat und trotz des Reichtums Rußland an Pyriten immer mehr von ausländischem Material abhängig wird; auch hat die Erzeugung von Säure erheblich nachgelassen, Schwefelsäure wird in steigenden, doch immer noch nicht erheblichen Mengen importiert. Es gibt in Rußland 60 bis 65 Schwefelsäurefabriken, einschließlich derjenigen, wo sie nur ein Nebenprodukt ist (Petroleum-Raffinerien, Farbenfabriken, Sprengstoffabriken).

Im Jahre 1908 betrug [1]) die Produktion Rußlands 10 Mill. Pud (= 163 800 t) gewöhnliche und 275 000 Pud (= 4504 t) rauchende Schwefelsäure, entsprechend einer Steigerung um 66 Proz. innerhalb zehn Jahren.

Für 1910 wird angegeben [2]), daß in Rußland 60 bis 65 Schwefelsäurefabriken im Betriebe seien, mit einer Jahresproduktion von etwa 200 000 t.

Für 1911 gibt das Chem. Trade Journ. **51**, 353 eine Produktion von fast 230 000 t (welcher Stärke?) und eine Einfuhr von 2735 t an. Acht Fabriken arbeiten nach dem Kontaktverfahren, davon vier nach dem der Tentelewschen chemischen Fabrik (S. 1323 ff.). Das Ausgangsmaterial ist nach derselben Quelle, S. 383, größtenteils uralischer Pyrit. Im Jahre 1912 betrug die Schwefelsäureproduktion 256 000 t.

Nach Chem. Ind. 1914, S. 65 betrug die Einfuhr von Kammersäure und konzentrierter Schwefelsäure nach Rußland:

Jahr	Pud
1910	138 000
1911	169 000
1912	199 000

Für die Vereinigten Staaten gibt ein Bericht des Censusbureau in Washington [3]) eine Menge von Material, das ich von den dort angeführten unbequemen Zahlen (Pfund, Gewicht und „kurze“ Tonnen zu 2000 Pfund) auf die eine Vergleichung besser ermöglichenden englischen Tonnen zu 2240 Pfund = 1016,65 kg umgerechnet habe, auch habe ich die betreffenden Äquivalente an wirklichem Monohydrat (H_2SO_4) berechnet [4]).

1890 erzeugten 105 Fabriken in den Vereinigten Staaten:

Säure von 50° Bé t	Wert pro Tonne Doll.	Säure von 60° Bé t	Wert pro Tonne Doll.	Säure von 66° Bé t	Wert pro Tonne Doll.
450 832	7,62	9098	10,77	158 274	16,37
Äquivalent an H_2SO_4:					
279 515	—	6186	—	144 612	—

Insgesamt 430 318 t, Wert 7 679 473 Doll.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1909, S. 765. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1357. — [3]) Census Bulletin Nr. 210, 1902. — [4]) Gilchrists Statistik, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 460, wird durch obiges antiquiert.

Im Jahre 1900 erzeugten 127 Fabriken:

Säure von 50° Bé t	Wert pro Tonne Doll.	Säure von 60° Bé t	Wert pro Tonne Doll.	Säure von 66° Bé t	Wert pro Tonne Doll.
875 392	7,46	15 635	12,92	336 856	14,29
Äquivalent an H_2SO_4:					
542 743	—	10 632	—	309 907	—

Insgesamt 863 282 t H_2SO_4 im Werte von 14 247 185 Doll. (Dies scheint die aus Zinkblende und in anderen Metallhütten gewonnene Säure nicht einzuschließen, die nach Eng. Min. Journ. August 1902, S. 182 etwa 75 650 long tons Säure von 66° Bé betrug.)

Von diesen 127 Fabriken brannten 31 nur Schwefel, 79 nur Pyrit, 17 beides (von der in großem Maßstabe verwendeten Blende ist nicht die Rede). Wie viel Schwefel und Pyrit verwendet wurde, ist aus der betreffenden Quelle nicht ersichtlich, doch vergleiche man darüber S. 24 und S. 82. Die obige Quelle gibt als durchschnittliches Ausbringen 402 Tle. Säure von 50° Bé aus 100 Tln. Schwefel, mit Verbrauch von 4,29 Tln. Salpeter, und 234 bis 160, durchschnittlich 204 Tle. Säure von 50° Bé aus 100 Tln. Pyrit, mit Verbrauch von 1,2 bis 2,5 Tln. Salpeter; doch haben diese Durchschnitte aus so sehr verschiedenartig arbeitenden Fabriken natürlich wenig Wert.

In den Verh. d. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. **1**, 770 (1905) gibt Falding ein Verzeichnis von nordamerikanischen Schwefelsäure-Kammerfabriken, teils fertig, teils im Bau seit 1900. Er zählt 37 Firmen auf, mit einem Kammerraume von $6^1/_2$ Mill. Kubikfuß; auch eine Anzahl von Kontaktanlagen nach dem Verfahren von Schroeder-Grillo, dem Mannheimer, dem von Frasch und dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Weitere statistische Angaben finden sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 1944.

Munroe macht im 92. Bulletin des U. S. Census Bureau folgende Angaben über die Fabrikation von Schwefelsäure in den Vereinigten Staaten (die Zahlen bedeuten short tons zu 2000 Pfund = 907,18 kg und Schwefelsäure von 50° Bé):

	1890	1900	1905
Gesamt-Schwefelsäure, berechnet als 50° Bé . .	783 569	1 548 123	1 869 437
Davon fabriziert als 50° Bé	504 932	953 439	1 169 141
„ „ „ 60° „	10 190	17 012	48 688
„ „ „ 66° „	177 267	382 279	411 165
„ „ „ rauchende Schwefelsäure .	—	—	13 268
Salpetersäure	—	63 085	108 380

Im Jahre 1905 brannten 114 Fabriken nur Pyrit, 19 nur Rohschwefel, 10 beides und 6 benutzten Röstgase von Zink- und Kupferhütten.

Im Jahre 1909 betrug nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 1922 die Schwefelsäureproduktion in den Vereinigten Staaten ungefähr ebensoviel wie in Deutschland, aber 23 Staaten und Territorien besaßen noch keine Fabriken der Art.

Nach dem U. S. Census Bureau Report[1]) betrug die Gesamtproduktion von Schwefelsäure, berechnet als 50° Bé, in „short tons“:

1904 . . . . . 1 869 446 t, wovon 467 614 t als Hauptprodukt
1909 . . . . . 2 797 723 t, „ 933 848 t „ „

während die nicht als „Hauptprodukt“ gemachte Säure in Fabriken, die als Hauptsache andere Erzeugnisse darstellen (s. oben), hergestellt oder in derselben Fabrik gleich weiter verbraucht wurden.

Für 1910 schätzt Duisberg a. a. O. die Produktion der Vereinigten Staaten auf 1 200 000 t H_2SO_4. Nach den amtlichen Mineral Resources of the United States für das Jahr 1912, II, S. 949 (1913) und dem Bericht von Phalen in dem United States Geological Survey betrug die Erzeugung von Schwefelsäure in den Vereinigten Staaten, ausgedrückt in „short tons“ (à 907,18 kg):

	1911	1912	1913	1914
Säure von 50° Bé	1 026 896	1 047 483	1 643 318	—
„ „ 60° „	421 165	451 172	509 929	—
„ „ 66° „	751 541	774 772	797 104	—
Andere Stärken[2])	10 728	66 166	63 158	—
Insgesamt Baumé	2 210 330	2 339 593	3 013 509	—
Desgleichen umgerechnet auf 50° Bé[2])	2 688 456	2 876 000	3 538 980	3 762 417

Inbegriffen im obigen ist die aus Röstgasen von Kupfer- und Zinkhütten hergestellte Schwefelsäure. Diese betrug, umgerechnet auf Säure von 60° Bé, in short tons:

	1911	1912	1913
Aus Kupferhütten	207 657	321 156	—
„ Zinkhütten	230 643	292 917	—
	438 300	614 073	
Umgerechnet auf 50° Bé	547 875	764 237	790 296

Nach Chem. Trade Journ. 1913, S. 642 bestanden im Jahre 1909 in den Vereinigten Staaten 42 Fabriken, in denen als Hauptprodukt Schwefelsäure, Salpetersäure und Mischsäuren erzeugt wurden; außerdem in vielen anderen Fabriken als Nebenprodukt, insgesamt 183 Fabriken. Von 1904 bis 1909 wuchs die Verwendung von Rohschwefel um 8,3 Proz., diejenige von Pyriten um 87,6 Proz.; fünf Fabriken verwendeten Röstgase von Schwefelkupfer und Schwefelzink. Von dem Werte der Gesamtsäureproduktion betrug die Schwefelsäure 57 Proz., Salpetersäure 5,1 Proz., Mischsäure 14,6 Proz.

Nach Wedge[3]) betrug der Verbrauch an Schwefelsäure in den Vereinigten Staaten, berechnet als 50° Bé, im Jahre 1911:

	t
Zur Fabrikation von Phosphatdüngern	2 400 000
Zur Raffinierung von Petroleumprodukten	300 000
In der Eisen-, Stahl- und Koksindustrie	200 000
Zur Fabrikation von Nitrocellulosen, Nitroglycerin usw. . .	150 000
Für andere Zwecke	200 000
	3 250 000

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 1449. — [2]) Ausschließlich der Säuren von über 66° Bé. — [3]) VIII. Internat. Kongr. Appl. Chem. 1912, S. 241; Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, S. 874.

Hiervon wurden hergestellt im Jahre 1911:

	t
Aus Pyriten	2 665 000
„ Kupfersulfiden in Schachtöfen	275 000
„ Zinkblende	285 000
„ Rohschwefel	25 000
	3 250 000

Etwa 10 Proz. hiervon, insbesondere für Herstellung von starken Säuren zur Fabrikation von Nitrocellulosen usw., werden durch Kontaktverfahren erzeugt. Die Herstellung von gekörnten Pyritabbränden zur Verwendung als Eisenerz ist sehr allgemein geworden.

Die Ausfuhr von Schwefelsäure (welcher Stärke?) aus den Vereinigten Staaten betrug:

Jahr	t
1911	5 664
1912	10 248

In Argentinien besteht nach Chem.-Ztg. 1913, S. 713 eine einzige Schwefelsäurefabrik, die jährlich nur 1500 t Säure darstellt; eingeführt wurden 1911 noch 1612 t.

In Chile besteht nach Chem. Ind. 1913, S. 403 nur eine Schwefelsäurefabrik, zu Coquimbo in Guayacan, die 1911 2197 t produzierte.

In Indien sind zwei Schwefelsäurefabriken, die sizilianischen, zuweilen auch etwas japanischen Schwefel verarbeiten und die Konkurrenz der englischen Importeure schon vernichtet haben[1]).

Japan verbrauchte im Jahre 1900 etwa 28 000 t Schwefelsäure von 50° Bé, meist aus einheimischen Pyriten, wovon etwa 10 000 t für Chlorkalkfabrikation, 8500 t für Petroleumraffinerie und 1000 t für Export nach China[2]).

In Chem.-Ztg. 1902, S. 1231 findet sich ein Bericht von Prof. T. Nishigawa über die Entwickelung der Schwefelsäurefabrikation in Japan, woraus ein kurzer Auszug folgen möge. Die erste Fabrik wurde 1872 in Osaka von einem Engländer für die kaiserliche Münze erbaut, zur Verwendung von Schwefel, ganz altmodischer Art, ohne Gay-Lussac- und Gloverturm. 1880 folgten zwei andere, ähnlichen Stiles. 1883 wurde die erste Fabrik moderner Art von Nishigawa erbaut, der auch viele der übrigen Fabriken errichtete, welche meist in Osaka, zum Teil in Tokio, bestehen, und die sich sehr vergrößert haben; einige derselben bis auf Tageserzeugungen von 80 000 bis 100 000 Pfund Säure von 50° Bé. Seit 1895 wird neben dem Schwefel auch Pyrit verbrannt. Mit Ausnahme der ersten sind sämtliche Fabriken von Japanern erbaut worden und sie werden nur von solchen geleitet. Diese Fabriken sind ganz nach modernen Prinzipien gebaut, mit Gay-Lussac- und Glovertürmen, teilweise auch mit Lungeschen Plattentürmen. Im ganzen stellen neun Fabriken etwa 50 000 t H_2SO_4 her. — Nach Chem. Ind. 1910, S. 420 produzierte Japan im Jahre 1907 102 210 t Schwefelsäure. Nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, S. 833 ist die Einfuhr von Schwefelsäure nach Japan seit 1902 auf das 18fache gestiegen.

Die Weltproduktion an Schwefelsäure schätzte Reusch[3]) im Jahre 1902 auf 4 450 000 t. Leider kann man mit dieser Schätzung nicht viel

[1]) Chem.-Ztg. 1914, S. 388. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 299. — [3]) Chem.-Ztg. 1903, S. 186.

anfangen; zum Teil beruht sie auf willkürlichen Annahmen, aber auch da, wo sie auf amtlichen Angaben fußt, krankt sie an den bei diesen fast durchgängig auftretenden Mängeln in Beziehung auf die Stärke der fabrizierten Säure.

„La Nature“ [1]) schätzt die Weltproduktion an Schwefelsäure (welcher Stärke?) im Jahre 1903 auf 4100000 t, wovon hergestellt wurden: 1100000 t in Großbritannien, 900000 t in Deutschland, 500000 t in Frankreich, 200000 t in Italien, 200000 t in Österreich-Ungarn, 165000 t in Belgien, 125000 t in Rußland, 50000 t in Japan. [Der Wert dieser Schätzung ist sehr zweifelhaft!]

Für 1910 schätzt Duisberg [2]) die Weltproduktion auf 5000000 t H_2SO_4. Für dasselbe Jahr gibt Caspari [3]) folgende Zahlen für den Verbrauch an Schwefelsäure (welcher Stärke?) in Tonnen:

	Für Superphosphat	Für andere Zwecke	Insgesamt
Großbritannien	350000	650000	1000000
Deutschland	530000	850000	1380000
Vereinigte Staaten	1120000	480000	1600000
Frankreich	650000	250000	900000
Italien	320000	80000	400000
Österreich	87000	213000	300000
Belgien	155000	95000	250000
Rußland	35000	115000	150000
Japan	?	?	80000

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 164. — [2]) Ebend. 1912, S. 6. — [3]) Chem. Trade Journ. 1914, S. 234.

Nachträge

des während der Drucklegung veröffentlichten oder dem Verfasser sonst zugekommenen Materials.

S. 11. Das Atomgewicht des Schwefels wurde von Theodore W. Richards und C. R. Hoover neuerdings untersucht und im Mittel = 32,065 gefunden [Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 113 (1915)].

S. 12. Der Siedepunkt des Schwefels wird von Eumorphopulos = 444,61° bestimmt [Proc. Royal Soc. London **96**, 189; Chem. Zentralbl. **2**, 295, (1914)].

S. 13. Über Phosphoreszenz des Schwefels haben gearbeitet: Heumann, Baker, Moissan, Bloch [Compt. rend. **158**, 148 und 782 (1909); Ann. Chim. Phys. **22**, 460 (1911)]; Watson (Chem. News **108**, 187).

S. 13. Löslichkeit von Schwefel. Die Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. (D. R.-P. Nr. 284410), verwendet zur Lösung von Schwefel (auch von Paraffin und Erdwachs) flüssiges Trikresylphosphat aus Rohkresolen und Chlorkresolen. Dieses löst aus schwefelhaltigem Kautschuk den Schwefel, während der Kautschuk als elastische Masse zurückbleibt.

Kolloidale Lösungen von Schwefel (und Selen) in Glycerin oder Erythrit beschreibt P. P. von Waimarn im Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1689 (1913) [Ausz. im Bull. soc. chim. **16**, 180 (1914)]. Auf — 80° C abgekühlte Lösungen von Schwefel oder Selen in Glycerin oder Erythrit ergaben Kolloide von verschiedener Dispersion, die mit kaltem Wasser kolloide Lösungen ergaben. Die Lösungen von Schwefel sind farblos und durchsichtig und opaleszieren mehr oder weniger, die von Selen sind orangerot oder rosarot; über 100° nehmen die Schwefel-Glycerinlösungen eine tiefblaue Farbe an. Die Lösungen sind sehr stabil; die orangerote Lösung von Selen zeigte nach zehn Tagen keine wahrnehmbare Veränderung.

Den Einfluß des kolloidalen Schwefels auf den Schmelzpunkt wässeriger Lösungen einiger Elektrolyte untersuchten Raffo und Rossi (Gazz. chim. Ital. **44**, I, 76; **45**, I, 119; Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 946; 1915, I, S. 1149).

Die im Text angeführte Abhandlung von Sven Odén über kolloidalen Schwefel (Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsala 1913, III, S. 1 bis 193) ist im Sonderabzug in Upsala erschienen.

S. 13. Eine neue Modifikation des Schwefels beschreibt Aten in Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 442 (1913). Die Löslichkeitserhöhung, die nach früheren Beobachtungen Atens vorübergehend auf 125° erhitzter Schwefel beim Auflösen in Chlorschwefel gegenüber nicht erhitztem Schwefel zeigt, findet sich in verstärktem Maße, wenn der Schwefel auf etwa 170° erhitzt

war. Von der neuen, in Chlorschwefel löslichen Schwefelmodifikation (S_x) entstehen etwa 5 Proz. Auch in Toluol und Schwefelkohlenstoff zeigt der erhitzte Schwefel erhöhte Löslichkeit; derartige Lösungen besitzen stark gelbe Farbe, während sich gewöhnlicher Schwefel in Toluol farblos auflöst. Eine dritte und vierte Schwefelmolekülart beschreibt Aten ebend. **88**, 321 [Chem. Zentralbl. **2**, 1023 (1914)].

Allotropische Modifikationen. Der γ-Schwefel war bisher nur in den künstlich hergestellten Schwefelblumen usw. beobachtet worden. Neuerdings hat aber Panichi diese Modifikation im Krater der Insel Vulcano aufgefunden (Zeitschr. f. Kristallogr. **54**, 393; Chem. Zentralbl. 1915, I, S. 345).

Die freie Energie der verschiedenen Formen von elementarem Schwefel behandeln Lewis und Randall in Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2259 ff. (1914) (Ausz. im Chem. Zentralbl. 1915, S. 823).

S. 14. Wirkung von Schwefel als Düngemittel. Nach J. Vogel (Zentralbl. f. Bakteriolog. u. Parasitenk., 1. Abt. **40**, 60 bis 83; Ausz. im Chem. Zentralbl. 1914, I, 1212) beeinflußt eine Zugabe von Schwefel zum Boden dessen Tätigkeit günstig. Am günstigsten wirken 15 bis 20 mg auf 500 g des Bodens.

Nach Pfeiffer und Blanck (Vers. Stat. **83**, 359; Ausz. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, II, S. 298) hat auf einem Versuchsfelde der Schwefel weder eine Vermehrung der Pflanzenproduktion, noch eine bessere Ausnutzung des Stickstoffkapitals im Boden verursacht, vielmehr umgekehrt in beiden Richtungen eine gewisse, aber unbedeutende Schädigung. Die von anderer Seite veröffentlichten günstigen Erfolge einer Schwefeldüngung entbehren der erforderlichen sicheren Unterlagen. Doch soll nicht bestritten werden, daß der Schwefel unter Umständen, wesentlich bei der Behandlung von Pilzkrankheiten, gewisse Vorteile zu bieten vermag.

Die Versuche von H. Clay Lint (Journ. Ind. and Engin. Chemistry 1914, S. 747) erwiesen eine verhältnismäßig schnelle Oxydation des dem Boden zugesetzten Schwefels, in acht bis neun Wochen, unter erheblicher Zunahme der Sulfate.

S. 15. Über die Bildung von freier Schwefelsäure aus Schwefel berichten Zänker und Färber (Färber.-Ztg. 1914, S. 343 und 361; Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 907; 1914, II, S. 1219). Auf Baumwolle befindlicher elementarer Schwefel bildet für sich allein oder unter Mitwirkung des porösen Fasermaterials kleine Mengen von freier Schwefelsäure. Solche findet sich auch in den verschiedenen Sorten des Handelsschwefels, ist aber nur durch sehr genaue Methoden nachzuweisen. Am meisten freie Säure enthalten Schwefelblumen; Stangenschwefel enthält viel weniger; kolloidaler Schwefel bleibt nach dem Auswaschen noch fast so stark sauer wie gewaschene Schwefelblumen.

S. 18. Gewinnung von Schwefel in Sizilien. Nach Chem. Ind. 1915, S. 77 betrug die Produktion der in dem sizilianischen Zwangskonsortium zusammengeschlossenen Werke vom 1. August 1913 bis 31. Juli 1914: 340925 t Schwefel, die Gesamtablieferungen 404712 t, zu dem mittleren Verkaufspreise von 94,76 Lire pro Tonne.

S. 19. Nach Chem.-Ztg. 1914, S. 866 wurden in Italien 1912: 2682766 t rohes Schwefelerz gewonnen und hiervon 250448 t in den dortigen Hütten

gemahlen. Es wurden 389451 t Rohschwefel und 333378 t gereinigter Schwefel, hiervon 164884 t im gemahlenen Zustande hergestellt.

S. 20. Die Einfuhr von Rohschwefel nach Großbritannien betrug im Jahre 1913: 364285 Ztr. (zu 50,8 kg).

S. 21. Schwefelvorkommen in Zentralasien. Nach Chem. Trade Journ. **55**, 460 (1914) befindet sich zu Karakum, etwa 150 engl. Meilen nördlich von Aschabad, ein großes Lager von schwefelhaltigem Sande, mit 60 bis 90 Proz. Schwefel, dessen Ausbeutung wegen der großen Entfernungen in absehbarer Zeit nicht bevorsteht.

S. 23. Förderung von Schwefel in den Vereinigten Staaten. Nach dem United States Geological Survey betrug die Förderung von Schwefel in den Vereinigten Staaten im Jahre 1914 327634 „long tons" (zu 2016 kg), mehr als in irgend einem früheren Jahre und 16044 long tons mehr als im Jahre 1913. Dies schließt nicht den geförderten, aber bei den Bergwerken auf Lager gelegten Schwefel ein. Die Einfuhr von Schwefel betrug im Jahre 1914 26135 long tons, wovon 23610 t Rohschwefel war.

S. 26. Statistisches über Schwefel. Nach dem Berichte des Geological Survey in Washington und den United States Mineral Resources produzierten die Vereinigten Staaten:

Jahr	Schwefel
1912	303412 t
1913	311590 t
1914	327634 t

gegenüber der Produktion von 346213 t für 1913 in Sizilien.

Die Einfuhr von Schwefel aller Art in die Vereinigten Staaten betrug im Jahre 1913 22605 t (zu 1016 kg), die Ausfuhr 89221 t, der inländische Verkauf 311590 t; im Jahre 1914 die Einfuhr 26135 t, die Ausfuhr 98153 t.

Nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, S. 366 betrug die Gewinnung von Schwefel (in Tonnen von 1000 kg):

	1912	1913	1914
In Sizilien	356531	345349	334978
„ „ , daselbst verbraucht	10000	10000	10000
„ anderen Teilen von Italien	37497	38722	37000
	404028	394071	381978
„ den Vereinigten Staaten	308328	316575	381018
„ Japan	54256	49131	50000
„ anderen Ländern	50000	50000	50000
Zusammen	816612	809777	862996

S. 26. Über die Schwefelgewinnung aus Erzen in Europa berichtet Urbasch (Chem.-Ztg. 1914, S. 899). Das Calcarone-Verfahren, sowie die neueren Schwefelgewinnungsapparate werden besprochen.

S. 32. Destillierapparat zur Gewinnung von Schwefel aus schwefelhaltigen Gesteinen. Für das im Text erwähnte Verfahren von Sanfilippo di Luigi ist das Österr. Pat. 55235 erteilt worden.

S. 32. Schwefel aus Gasreinigungsmasse. Die Société d'Eclairage, Chauffage et Force Motrice (Franz. Pat. 454990) extrahiert den Gasschwefel zunächst durch leichtes Teeröl (Schmelzp. 150 bis 190°) bei 100°

und läßt den Schwefel durch Abkühlung der Lösung auskristallisieren. Das Öl löst bei 15° 2 bis $2^1/_2$ Proz., bei 100° 35 bis 40 Proz. Schwefel. Im Rückstand bleibt genügend Schwefel, um aus den Ferrocyanüren Rhodanüre zu bilden. Man setzt Kalk hinzu und erhitzt in einem Strome von Luft und Wasserdampf allmählich auf 550°, wodurch der sämtliche Stickstoff in Form von Ammoniak frei wird und wirksames Eisenoxyd zurückbleibt.

Ciselet und Deguide (Franz. Pat. 471 234) gewinnen Schwefel, neben Cyanverbindungen, aus Steinkohlengas durch Behandlung mit Eisenhydroxyd, wodurch Eisensulfid und Cyanid entstehen. Man oxydiert das erstere durch Liegenlassen an der Luft und behandelt die Masse mit Salzsäure oder Schwefelsäure, die das regenerierte Eisenhydroxyd auflösen; die zurückbleibende Masse von Schwefel + Ferrocyanid wird durch Alkalilauge getrennt.

S. 35. Schwefel aus Pyrit erhält die New Jersey Zinc Co. in New York nach ihrem Amer. Pat. 1 103 081 und 1 103 082 durch Erhitzen des Pyrits bei Luftabschluß auf 600 bis 800°, bis er in Pyrrhotit oder magnetisches Sulfid übergeht.

Wenn man pyrithaltige Blende auf diese Weise behandelt, so kann das entstehende Eisensulfid auf magnetischem Wege extrahieren.

Birkeland (Amer. Pat. 1 121 606) gewinnt Schwefel aus Zinkblende oder anderen Sulfiden mittels Durchleiten von hocherhitztem Wasserdampf, Abscheidung des entstehenden Wasserstoffs von den anderen Reaktionsgasen und Zurückleiten desselben über das Material, mit frischen Mengen von überhitztem Wasserdampf.

S. 37. Nach Kingsley's Amer. Pat. 1 144 480 soll man Sulfide mit verdünnter (höchstens 5proz.) Salpetersäure auf 80° erhitzen, wodurch neben Metallnitraten freier Schwefel entsteht.

S. 38. Weitere Patente von W. A. Hall (Engl. Pat. 26 370, 26 594 und 29 635, 1912; 8279, 1913; Amer. Pat. 1 133 636) enthalten Einzelheiten über die Ausführung des im Texte beschriebenen Verfahrens. Hiernach kann man den Wasserdampf bei diesem Prozeß entbehren. Man destilliert einen Teil des Pyritschwefels durch direkte Einwirkung einer reduzierenden Flamme ab, röstet den hierbei erfolgenden Rückstand ab, wobei der Schwefel in Form von SO_2 fortgeht, verwandelt das SO_2 in H_2S und verbrennt den H_2S in der reduzierenden Flamme bei der Destillation der ersten Schwefelanteile, wodurch das H_2S freien Schwefel ergibt. Nach Met. Chem. Eng. 1914, S. 718; Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 159 macht die glatte Verarbeitung der nach diesem Verfahren entstehenden Schwefeldämpfe noch Schwierigkeiten. Der dafür angewendete Wascher von Feld (S. 43 und 44) verstopfte sich bald.

Nach Schiffner (Chem.-Ztg., Rep. 1914, S. 383) ist das Cottrell-Verfahren in einer Reihe größerer amerikanischer Hütten im Betriebe. Nach den in Freiberg angestellten Versuchen kann als erwiesen angesehen werden, daß bei richtig gewählten Verhältnissen durch dieses Verfahren schwebende feste oder flüssige Teilchen aus Gasen niedergeschlagen werden können.

S. 39. Schwefel aus Hüttenrauch. Das amerikanische Patent für das im Text beschriebene „Thiogenverfahren" ist als Nr. 1 094 656 an S. W. Young erteilt worden. Nach Versuchen in Freiberg, über die Schiffner berichtet (Chem.-Ztg., Rep. 1914, S. 383), hat dieses Verfahren nur da Aus-

sicht auf Erfolg, wo man aus mindestens 8 Vol.-Proz. SO_2 enthaltenden Gasen aus irgend einem Grunde keine Schwefelsäure herstellen kann oder will. Es war bis dahin nur auf der im Text erwähnten Hütte in Kalifornien in Ausführung gekommen.

Das Hüttenmännische Institut der Bergakademie in Freiberg i. S. hat einige der im Text erwähnten Verfahren untersucht, namentlich das „Thiogenverfahren" von Young und die Verfahren von Hall und von Cottrell. Das erstere hat nur da Aussicht auf Erfolg, wo man aus mindestens 8 Proz. SO_2 enthaltenden Gasen aus irgend welchem Grunde keine Schwefelsäure herstellen kann oder will; es ist in einer Hütte zur Einführung gekommen. Das Hallsche Verfahren ist bisher nur in einer kleinen Versuchsanlage in Brooklyn ausgeführt worden; dasjenige von Cottrell in einer Anzahl größerer amerikanischer Hütten.

Basset (Engl. Pat. 20716, 1913) führt die vorher von Staub gereinigten Gase durch einen mit glühendem Koks gefüllten Turm, und oxydiert dann das entstehende Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Oxysulfid und Monosulfid zu Schwefel und Kohlendioxyd in einem zweiten, neben dem ersten stehenden und durch diesen geheizten Turm, in den durch ein besonderes Rohr ein Überschuß von Schwefeldioxyd eingeführt wird.

Nach dem Amer. Pat. 1140310 soll man zu diesem Zwecke den Koks mittels eines elektrischen Stromes so hoch wie möglich erhitzen.

S. 41. Schwefel aus Hüttenrauch. Vadner (D. R.-P. Nr. 276568) befreit die Hüttendämpfe zunächst von mechanischen Verunreinigungen, sendet sie dann nach Beimischung von reduzierenden Gasen durch eine glühende Koksschicht, dann in einen Kondensationsraum zwecks Abscheidung des Schwefels und reinigt sie endlich gegebenenfalls nochmals. Es wird ein dazu dienlicher Apparat beschrieben.

S. 41. Darstellung von Schwefel aus Schwefeldioxyd. Lamoureux & Renwick (Amer. Pat. 1140310) beschreiben die Darstellung von Schwefel aus SO_2-haltigen Röstgasen vermittelst Durchleiten der Gase durch eine auf elektrischem Wege erhitzte Schicht von Koks.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (Engl. Pat. 1550 von 1914) reduziert Schwefel aus schwefliger Säure oder deren Salzen vermittelst Zinkschwamm.

S. 43. Gewinnung von Schwefel aus Sulfiten. Hansen (Amer. Pat. 1101740) gewinnt freien Schwefel und Natriumsulfat durch Erhitzen einer gemischten Lösung von Natriumbisulfat und Natriumsulfit in dem Molekularverhältnis 2:1, unter Druck auf eine Temperatur von 160 bis 170°, während vier bis fünf Stunden. (Dies ist dasselbe Verfahren, wie das im Text erwähnte der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.)

Derselbe (Amer. Pat. 1102911) erhält Schwefel neben Natriumsulfat durch Erhitzen einer Lösung von Natriumsulfit, Bisulfit und Polythionat.

Die Patente der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. für dieses Verfahren sind D. R.-P. Nr. 263167 und das im Texte erwähnte D. R.-P. Nr. 264920. Ferner deren amerikanische Patente 1101740 und 1102911.

Das amerikanische Patent von Feld, für das in seinem Engl. Pat. 10147, 1912 beschriebene Verfahren ist Nr. 1127219.

S. 50. Besondere technische Formen des Schwefels. Schwefel in solcher Form, daß er, in einer Flüssigkeit (z. B. Wasser) suspendiert, durch Schwefelsäure daraus nicht koaguliert wird, erhält man nach dem D. R.-P. Nr. 273761 der Thomsen Chemical Company durch äußerst feines Zerreiben des Schwefels, zusammen mit einem Kolloid, z. B. 50 Tle. Schwefel mit einer Lösung von 5 Tln. Leim und 50 Tln. Wasser (andere brauchbare Kolloide sind z. B. Seifenrindenextrakt, Irisches Moos, Tragantgummi, Arabisches Gummi), gegebenenfalls unter Zusatz einer verhältnismäßig kleinen, dem Gemisch eine rahmartige Konsistenz erteilenden Flüssigkeit, z. B. Wasser. Das so hergestellte Erzeugnis eignet sich z. B. zum Besprengen von Sträuchern, zur Vernichtung von Pilzen und auch, wenn ihm ein entsprechendes Mittel, wie z. B. Bleiarsenat, zugesetzt wird, zur Vernichtung von Insekten. Man kann diese Form des Schwefels auch durch trockene Verreibung mit dem Kolloid und nachheriges Anmachen mit Wasser herstellen.

„Formbaren" Schwefel, zur Anwendung in der Landwirtschaft und im Weinbau, soll man nach dem Franz. Pat. 459534 von Imbert durch Zusatz von 0,5 Tln. Ochsengalle zu 999,5 Tln. Schwefel herstellen.

Nach Kulisch [Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 415 (1914)] kommt unter der Bezeichnung „präzipitierter Schwefel" zur Bekämpfung der Traubenkrankheit ein Produkt in den Handel, das mit dem in der Pharmazie bekannten präzipitierten Schwefel nichts zu tun hat und offenbar von der Leuchtgasfabrikation stammt. Es ist ein schwaches, bräunliches oder schwärzliches Pulver, das 50 Proz. Asche (davon 20 Proz. Eisenoxyd) und nur 33 Proz. reinen Schwefel enthält.

Ledergerbung mittels gefällten Schwefels. Nach Apostolo [Ann. di Chim. Appl. **1**, 124 (1914)] kann man, anstatt den Schwefel auf das Leder durch Zersetzung von Natriumthiosulfat mit Säuren zu fällen, das Leder in eine Flüssigkeit tauchen, die den aus Thiosulfat durch eine allmählich hinzugefügte Säure gefällten Schwefel suspendiert enthält. Nach 10- bis 12stündiger Behandlung gewinnt man weißes, sehr weiches Leder, das auf 100 Tle. trockenes Leder 2,5 bis 3,5 Tle. Schwefel adsorbiert enthält, und das in warmem, aber nicht in kaltem Wasser beständig ist.

S. 51. Analyse des Rohschwefels. M. G. Levi (Ann. Chim. Appl. 1915, S. 9—31; Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, S. 282) prüfte die Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Rohschwefel, insbesondere für die mit bituminösen Substanzen verunreinigten Sorten von sizilianischem Schwefel. Die Methode von Carius ergab keine genauen Resultate; ebensowenig die Verbrennung im Sauerstoffstrom, die ja für reinere Formen des Schwefels gut ist. Besser bewährte sich die Methode von Fresenius und Beck [Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 21 (1903)], wonach man 10 g etwas über 200° erhitzt, um den Schwefel zu verflüchtigen, den Rückstand wägt und das Bitumen darin durch Einäscherung bestimmt. Genaue Resultate erhält man durch Oxydation mittels Salpetersäure und Brom, wenn man folgendermaßen verfährt. Man wägt 0,2 g des Schwefels in einem 100-ccm-Kolben, der durch einen Glasschliff mit einem Rückflußrohre verbunden ist, bringt den Kolben in geneigter Stellung in kaltes Wasser und führt hintereinander 10 ccm rauchende Salpetersäure (Vol.-Gew. 1,52) und fünf Tropfen Brom durch das Rückflußrohr ein. Hierauf schüttelt man den Kolben von Zeit zu Zeit, bis der größte Teil des

Schwefels und des Broms aufgelöst ist, setzt weitere 5 ccm Salpetersäure zu, erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, taucht den Kolben wieder in kaltes Wasser, setzt 50 ccm Wasser in kleinen Portionen durch das Rückflußrohr zu und bestimmt den Schwefel als Baryumsulfat in bekannter Art. Bei geringhaltigen Sorten von Rohschwefel sollte man die Bestimmung stets mit dem aus dem vorliegenden Muster durch Schwefelkohlenstoff extrahierten Schwefel vornehmen.

S. 53. Technische Analyse des Rohschwefels. Das im Text erwähnte Verfahren von W. N. Lévy ist beschrieben in Chem. Zentralbl. 2, 1883 (1911) (nicht S. 1882, wie dort angegeben).

S. 53. Analyse des Gasschwefels. Myhill (Abstr. Amer. Chem. Soc. 1914, S. 234) macht darauf aufmerksam, daß Irrtümer bei der Schwefelbestimmung nach Extraktion des freien Schwefels durch Schwefelkohlenstoff entstehen können, wenn im Schwefel etwas CS_2 zurückbleibt, der die Reaktion: $CS_2 + O_2 = CO_2 + 2S$ eingeht.

S. 69. Schwefelkies, Förderung in England. Nach dem Board of Trade Journal, Jan. 14, 1915, betrug die Förderung des Vereinigten Königreiches an Schwefelkies im Jahre 1913 11427 t.

Nach Chemical Trade Journal 1915, p. 486 betrug die Förderung an Schwefelkies im Jahre 1914 unter den Coal and Metalliferous Mines Acts 9359 t, unter den Metalliferous Mines Regulation Acts 2295 t.

S. 74. Förderung von Schwefelkies in Italien im Jahre 1912: 248612 t gewöhnliche und 28973 t kupferhaltige Pyrite (Chem.-Ztg. 1914, S. 1028).

S. 74. Schwefelkies wurde im Jahre 1911 nach Schweden im Betrage von 101300 t eingeführt und insbesondere zur Fabrikation von Superphosphat und von Sulfitzellulose verbraucht (neben 34622 t eingeführtem Rohschwefel).

S. 76. Schwefelkies in Norwegen. Hierüber macht Sebelien in Chem.-Ztg. 1914, S. 1119 folgende Angaben. Das Foldalens Verk enthält durchschnittlich 1,85 Proz. Kupfer und 46 Proz. Schwefel. Seit 1907 hat man hier aus etwa 700000 t Roherz 430000 t Exportkies hergestellt. Die A. S. Orong-Grube hat Kiesfelder nördlich von Trondjem, teils bei Ojersviken, teils weiter östlich in der Nähe der schwedischen Grenze bei Joma. Bei Ojersviken kommt hauptsächlich Stückkies vor, doch auch Waschkies; daher ist hier eine Kieswäscherei geplant, die eine jährliche Ausfuhr von 60000 t Kies mit durchschnittlich 2,2 Proz. Kupfer und 43 Proz. Schwefel liefern soll. Bei Joma hat man, soweit bekannt, das größte Vorkommen von meist kupferarmem, aber schwefelreichem Kies (44 Proz. S) in Norwegen. Es erstreckt sich über eine horizontale Gangfläche von 20000 qm, mit einer Maximalmächtigkeit von 50 m und enthält meist Stückkies, so daß ein Aufbereitungswerk hier noch überflüssig ist. Behufs Bearbeitung dieser Lagerstätten in bis jetzt vom Verkehr abseits liegenden Gegenden hat die Gesellschaft die Anlage einer Kraftstation, von Wegen und Seilbahnen begonnen. Die Orkla-Grubengesellschaft besitzt Kiesgruben in Meldalen, von denen mehrere, namentlich die zu Lökken, schon seit dem 17. Jahrhundert bekannt sind; dort wurde der Kies bereits in mehreren Hütten auf Kupfer verarbeitet.

1811 wurde der Betrieb eingestellt, aber 1904 wieder aufgenommen und erweitert. Der im Gabbrogestein auftretende Kies kann auf 5 bis 8 Proz. Kupfer aufbereitet werden. Die Anreicherungsanlage zu Lökken kann 300 000 t pro Jahr Exportware liefern; 1913 kamen 130 000 t Kies zur Ausfuhr. Die Gruben der A.-G. Röstvangen liegen 33 km von der Station Tönset, in einer Höhe von 950 bis 1300 m über dem Meere. Der Kies wurde hier 1905 entdeckt und seit 1908 ausgebeutet. Das geförderte Aufbereitungsgut enthält an 63 Proz. Erz und der Exportkies 2,4 bis 3,4 Proz. Cu, 42 bis 46 Proz. S, etwa 42 Proz. Fe, bis 1,25 Proz. Zn, Spuren von anderen Metallen und pro Tonne 0,3 bis 2,0 g Au und 10 bis 80 g Ag. Die Jahresproduktion ist etwa 27 000 t Exportkies und 22 000 t Waschkies.

Nach Chem. Ind. 1914, S. 438 veranschlagt man den Exportwert der Förderung von Pyrit in Norwegen für 1913 auf rund 460 000 t, im Werte von rund 10 Millionen Kronen, und kann in Zukunft noch auf eine weitere Steigerung gerechnet werden, da noch große Lager von guter Beschaffenheit vorhanden sind. Ausgeführt wurden im Jahre an norwegischem Pyrit: 390 000 t.

Die Einfuhr von norwegischem Pyrit nach Deutschland betrug:

1910	750 t
1911	21 125 t
1912	43 690 t
1913	49 116 t

Nach Chem.-Ztg. 1914, S. 1119 sollen in den bei Trondjem befindlichen Lagern etwa 6 Millionen Tonnen Erz von guter Beschaffenheit vorhanden sein.

Falkenberg (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1914, S. 105 ff.) erörtert ausführlich die Geologie und Petrographie der Pyritlager in Süd-Norwegen.

Die Förderung von Pyrit in Norwegen betrug nach Eng. and Min. Journ. im Jahre 1914 etwa 430 000 t, wovon 358 114 t ausgeführt wurden.

S. 76. Pyrit in Rußland. Nach einem deutschen Konsularberichte [zitiert in Chem. Trade Journal **54**, 696 (1914)] betrug die Einfuhr von Pyrit nach Rußland

im Jahre 1911	6 525 000 Pud
„ „ 1913	8 950 000 „

Die Förderung in Rußland selbst betrug im Jahre 1912 130 000 t, die Einfuhr 145 000 t.

Nach derselben Quelle, Chem. Trade Journ. **56**, 489 (1915), sind in Rußland, 18 Meilen von Elisavetpol, an zwei Stellen reiche Lager von Kupferpyrit aufgefunden worden, von denen das eine schon jetzt ausgebeutet wird und 16 t Erz von 48 bis 53 Proz. Schwefel im Tage liefert, welches an die Fabriken in Baku geht.

S. 80. Statistisches über spanischen Schwefelkies. Aus der Provinz Huelva wurden (nach Chem. Ind. 1914, S. 318) im Jahre 1913 2 733 000 t Schwefelkies verschifft (die Produktion der einzelnen Gruben ist a. a. O. angeführt), darunter nach Deutschland und Holland 960 637 t, nach den Vereinigten Staaten 668 680 t, England 512 487 t, Frankreich, Tunis und Algier 353 455 t, Belgien 89 995 t, Rußland 30 622 t, Österreich 27 518 t, Italien 24 895 t.

(Die Ausfuhr aus Huelva betrug im Jahre 1912 2 080 000 t, nicht 3 440 756 t, wie S. 80 irrtümlich angegeben.)

Die Pyritminen von San Domingo in Portugal liefern jährlich etwa 400 000 t kupferhaltige Pyrite, von denen etwa 300 000 t zur Ausfuhr gelangen; $^1/_3$ davon geht nach England, $^1/_3$ nach Amerika. Der Schwefelgehalt dieser Erze beträgt im Durchschnitt 50 Proz., der Kupfergehalt 0,5 Proz. (Chem. Ind. 1914, S. 641). Zink, Blei und Arsen sind nur in Spuren vorhanden.

S. 82. Gewinnung von Schwefelkies in den Vereinigten Staaten. Nach Phalen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 547) und nach H. G. in Chem. Ind. 1914, S. 438 betrug diese

im Jahre	1912	350 928 „long tons“ (zu 1016 kg)
„ „	1913	341 338 „ „

Eingeführt wurden

im Jahre	1912	970 785 t
„ „	1913	850 592 t.

In Alaska werden jährlich etwa 30 000 t arsenfreier Pyrit gefördert, der nach der Aufbereitung 40 Proz. Schwefel enthält (Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, S. 259).

Nach dem Geological Survey wurden in dem Jahre 1914 in den Vereinigten Staaten 336 662 long tons Pyrit gefördert, hauptsächlich in Virginien; die Einfuhr betrug 1 026 617 t.

In Kanada wurden, nach Eng. and Min. Journ., 13. März 1915, im Jahre 1913 158 566 t, 1914 224 958 t Pyrit gewonnen.

Schwefelkies in China. In der Provinz Chan-Si, die an die Mongolei stößt, hat man Pyritlager mit einem Schwefelgehalt von 12 bis 43 Proz. entdeckt, aus denen man Eisenvitriol und durch einen primitiven Röstprozeß unreinen Schwefel gewinnt (Chem. Ind. 1914, S. 391).

S. 90. Bestimmung des Schwefels. Nach H. C. Moore (Journ. Industr. und Engin. Chem. 7, 634 (1915) ergibt die „modifizierte Lungesche Methode“ zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten, d. i. die Niederschlagung durch langsamen Zusatz von Chlorbaryum[1]) in den Händen verschiedener Chemiker Unterschiede bis zu 1,3 Proz. S, während in einem und demselben Laboratorium die Unterschiede nur bis 0,3 Proz. gehen. Fehlerquellen bei dieser Methode seien Verlust an Schwefel durch Verflüchtigung, durch Zurückbleiben in dem unlöslichen Rückstande infolge von unvollständiger Oxydation und durch die Gegenwart von Ammoniaksalzen; auch werde Calciumsulfat mit niedergeschlagen, und zwar bei Niederschlagung in der Hitze mehr als in der Kälte. Bei Anwendung der Methode von Allen und Bishop (8th International Congress of Applied Chemistry I, S. 33: oben S. 93) betrugen die Unterschiede zwischen den Resultaten verschiedener Laboratorien nur 0,44 bis 0,56 Proz., in einem und demselben Laboratorium nur bis zu 0,14 Proz. S.

S. 97. Wertverhältnis der ärmeren und reicheren Kiese. Die im Text nur als Zitate erwähnten Arbeiten über diesen Gegenstand seien hier etwas ausführlicher besprochen.

---

[1]) Hier liegt ein sonderbarer Irrtum vor. Gerade ich hatte, wie S. 90 des Textes zeigt, statt des allmählichen Zusatzes von Chlorbaryum, vorgeschrieben, diesen Zusatz in einem Gusse zu machen!

Keppeler (Chem.-Ztg. 1913, S. 1219) beschreibt vergleichende Röstversuche mit spanischem Feinkies von 48,4 Proz. Schwefel, und norwegischem von 43,28 Proz. S, welch letzterer auch mehr Kupfer- und Zinksulfid enthielt, in mechanischen Feinkiesöfen mit drei Etagen. Bei dem norwegischen Kies konnte man, bei voller Belastung der Öfen, eine geringere Menge Schwefel als bei dem spanischen Kies durchsetzen, und die Ausnutzung des Pyritschwefels war bei dem norwegischen Kies geringer als beim spanischen. Mit dem ärmeren Kies kann man in der gleichen Zeit weniger Schwefel durchsetzen, und die Abröstung ist weniger vollkommen. Gleiche Mengen von Schwefel haben also in dem norwegischen Kies von 43,3 Proz. einen geringeren Wert als in dem spanischen Kies von 48,8 Proz., und eine gegebene Schwefelsäureanlage läßt sich bei dem ersteren nicht so gut ausnutzen wie bei dem letzteren. Dasselbe Kammersystem ergab bei dem ärmeren Kies eine Schwefelsäureproduktion von 21,2 t, bei der reicheren eine solche von 28 t.

Den Berechnungen von Keppeler widersprechen in vielen Stücken diejenigen von Nemes (Chem.-Ztg. 1914, S. 2), nach denen sich mit den neueren Öfen die Verarbeitung des ärmeren Kieses wirtschaftlich besser als die des reicheren Kieses stellen würde.

Auch nach Uhlmann (ebend. S. 59) berechtigten Keppelers Versuche nicht zu der Behauptung, daß die Verarbeitung von reichem spanischem Kies vorteilhafter als die von ärmerem norwegischem sei; um so weniger, als bei letzterem eine weniger arsenhaltende Säure erhalten wird. Gegen diese Darstellung verwahrt sich Keppeler ebend., S. 318; die Ergebnisse der verschiedenen Kiessorten seien sehr abhängig von dem angewandten Ofensysteme. Uhlmann (Chem.-Ztg. 1914, S. 597) hält daran fest, daß man im Dauerbetriebe in den gewöhnlichen Systemen die gleiche Menge Säure mit norwegischem wie mit spanischem Kiese erzeugen könne. Es empfehle sich, die Temperatur in der dritten Etage der Öfen reichlich hoch zu halten, während in der vierten und fünften Etage kaum noch eine Abröstung, nur noch eine Abkühlung des Abbrandes stattfinde. Mit Rücksicht auf die Gutartigkeit des norwegischen Kieses, seine Arsenfreiheit und geringe Staubentwickelung könne man ihn eher etwas höher als den spanischen und norwegischen bewerten.

Zu dieser Diskussion macht Albrecht (ebend., S. 816) einige Bemerkungen. Nach seinen Erfahrungen lassen sich von allen bekannten Kiesen die norwegischen am besten und bequemsten abrösten; nur ein Kies türkischer Herkunft kam ihnen gleich.

S. 101. Maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure (Bestimmung des Schwefels in Schwefelkies und Kiesabbränden). Im Moniteur scientifique 1914, S. 86 gibt Martin Einzelheiten über die Ausführung seiner im Text beschriebenen Methode (Überführung des Schwefels in Natriumsulfat, Freimachen des Natrons durch Baryt und Titrieren des Natrons), die man beachten muß, um genaue Resultate zu erhalten. Man soll die verwendete Baryumhydroxydlösung titrieren und genau auf 21,87 g BaO im Liter einstellen. Bei der Analyse von Schwefelkies soll man 60 ccm, bei der von Kiesabbränden 25 ccm von der Lösung verwenden. Mit dem Durchleiten des Kohlensäurestromes soll man aufhören, ehe die (vom Phenolphtalein herrührende) Rosafärbung vollständig verschwunden ist; diese Entfärbung tritt dann bald ein. Nach dem Titrieren muß man sich vergewissern, daß

genügend Baryt zugesetzt worden war, indem man einige Tropfen Chlorbaryumlösung zusetzt, die keine Trübung veranlassen sollen.

S. 101. Bestimmung von Schwefel in ungerösteten Erzen. Hierfür haben Kob & Co. (Chem.-Ztg. 1914, S. 598) einen Apparat hergestellt, der eine Verbesserung des Apparates von Corleis und Göckel darstellt.

S. 106. Unterscheidung von Pyrit und Markasit. Nach Allen und Crenshaw [Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 81 ff. (1914); Amer. Journ. of Sc. **33**, 371] hat die von Stokes herrührende, im Texte erwähnte Methode zur Bestimmung von Pyrit und Markasit verschiedene Fehlerquellen. (Für technische Zwecke kommt eine derartige Unterscheidung ohnehin nicht in Betracht.)

S. 114. Bestimmung des Kupfers als Sulfür. Beck (Chem.-Ztg. 1913, S. 1330) zeigt, daß es unnötig ist, das Kupfersulfür, wie bisher vorgeschrieben, im reduzierenden Gasstrome zu erhitzen. Die Bildung von Cu_2S aus CuS, unter Zugabe von Schwefel, geschieht ebenso leicht und vollständig beim Erhitzen in einem Strome eines indifferenten Gases, wie CO_2, mit voller Bunsenflamme.

S. 116. Die Bestimmung kleiner Mengen von Zink in Erzen und Kiesabbränden wird von Rubricius (Chem.-Ztg. 1915, S. 198) wie folgt ausgeführt. Man löst 5 g des Erzes in 15 ccm konzentrierter Salzsäure unter Erwärmung, setzt einige Kubikzentimeter konzentrierter Salpetersäure zu, dampft auf ein kleines Volum (aber nicht bis zur Trockne) ein, läßt abkühlen und verrührt mit 30 ccm konzentrierter Ammoniaklösung. Den Niederschlag behandelt man zwei- oder dreimal mit Ammoniak, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Wenn das Filtrat nicht durch blaue Färbung die Gegenwart von Kupfer anzeigt, so setzt man ein wenig Kupfersulfat zu, erhitzt zum Kochen, setzt ein wenig Schwefelnatrium zu, filtriert die niedergeschlagenen Sulfide ab, wäscht sie mit heißem Wasser, löst das Schwefelzink durch warme verdünnte Salzsäure heraus, schlägt aus der kochenden Lösung das Zink nieder und wägt es als ZnO. Wenn Mangan zugegen ist, wird es aus dem Sulfidgemisch vor der Behandlung mit Salzsäure durch verdünnte Essigsäure entfernt.

S. 117. Bestimmung des Selens. Julius Meyer und W. v. Garn (Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 29) beschreiben eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung minimaler Mengen und eine Titriermethode (mit Thiosulfat) zu der Bestimmung größerer Mengen von Selen. Julius Meyer (ebend. **53**, 145) beschreibt Verbesserungen der gravimetrischen Bestimmungsmethode für Selen. Gutbier und Engeroff (ebend. **54**, 193) geben ihre Resultate mit diesen Methoden.

S. 118. Statistisches über Zinkblende. Von den im Jahre 1913 in Deutschland auf Schwefelsäure verarbeiteten 554760 t Blende stammten 41114 t aus Deutschland, 87439 t aus Australien, 7680 t aus China und Japan, 12828 t aus Spanien, 20137 t aus Italien, 9477 t aus Österreich-Ungarn.

S. 119. Vorkommen von Strontiumverbindungen in Blende. Beyné (Bull. Soc. Chim. Belge 1913, S. 159) fand in Blende 0,05 bis 4,8 Proz. SrO. Wenn man dies übersieht, so können Differenzen bei der Bestimmung des nutzbaren Schwefels entstehen.

S. 136. Verwendung von Gasreinigungsrückständen zur Schwefelsäurefabrikation. Koppers (Engl. Pat. 21385, 1913) unterwirft das Material der Wirkung von Wasserdampf und Gasen bei einer unter dem Verflüchtigungspunkte des Schwefels liegenden Temperatur, um die organische Substanz zu entfernen. Das in den entweichenden Gasen enthaltene Ammoniak wird absorbiert und die Gase nach Überhitzung wieder in den Apparat zurückgeführt.

S. 137. Überführung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure oder deren Salze. Julius Pintsch, Hugo Strache und Heinrich Hiller (D. R.-P. Nr. 283601) bewirken beim Einleiten schwefelwasserstoffhaltiger Gase in eine heiße, stark schwefelsäurehaltige Lösung von Ferrisulfat, wenn abwechselnd oder gleichzeitig die Regeneration aus dem gebildeten Ferrosulfate durch Luft oder Sauerstoff erfolgt, eine Oxydation des H_2S zu Schwefelsäure ohne Abscheidung von Schwefel. Der primär ausgeschiedene Schwefel wird in der Wärme in der Schwefelsäure unter deren teilweiser Reduktion zu schwefliger Säure gelöst; die letztere reduziert erneut das Ferrion und wird dabei selbst zu Schwefelsäure oxydiert. Beide Reaktionen gehen nebeneinander vor sich. Die hierdurch gewonnene Schwefelsäure ist eisenhaltig und kann als solche oder zur Ammoniakbindung verwendet werden, wobei man, wenn der Neutralisationspunkt erreicht ist, das nunmehr bestehen bleibende Eisensulfid vom Ammoniumsulfat trennen kann. Das Eisensulfid wird durch neuerliches Aufgeben in die Oxydationslösung zu Sulfat regeneriert.

S. 141. Salpeterindustrie Chiles i. J. 1913 (nach Chem.-Ztg. 1914, S. 1125). Im September 1913 betrug die Anzahl der Salpeterfabriken in Chile 131, das bisherige Maximum. Für die letzten Jahre sind die Daten:

	Zahl der Werke	Durchschnittliche Produktion der einzelnen Oficinas
1909	101	450 360 dz
1910	102	525 450 „
1911	107	512 195 „
1912	119	472 388 „
1913	128	470 831 „

Insgesamt:

	Produktion	Ausfuhr	Bedarf
1913 . . .	60 266 395	59 529 121	55 562 219 dz
1912 . . .	56 214 140	54 197 439	54 990 104 „

Wichtigere Neuerungen sind 1913 nicht zu verzeichnen, außer der fortschreitenden Befeuerung der Kessel mit Petroleum. — A. a. O. finden sich ausführliche Angaben über die Ausfuhr aus den einzelnen Häfen, über die Leistung der einzelnen Exportfirmen, den Export nach verschiedenen Ländern, den Verbrauch der hauptsächlichen Konsumptionsländer, den Ertrag der deutschen Salpeterwerke usw. Vgl. auch Junghann in „Glückauf“ 1914, Nr. 10.

S. 141. Der Abbau der Salpeterlager in Chile wird ausführlich beschrieben von John G. Beck in Mining Press **110**, 510 ff. (1915).

S. 143. Verarbeitung des Caliche. Nach Menges Broschüre über die Herstellung von Ammoniumnitrat neben Solvaysoda bei der Verarbeitung des Caliche (Langensalza, 1914) waren bisher nur Caliches mit mindestens 15 Proz. Natriumnitrat abbauwürdig und gewöhnlich wurden solche mit 20 bis 25 Proz. $NaNO_3$ verarbeitet. Durch die gesteigerte Produktion sieht man sich aber gezwungen, salpeterärmeres Rohmaterial zu verwenden, wobei in dem Caliche mehr fremde Salze kommen und daher die in den Auslaugebetrieben einzuhaltenden Lösebedingungen sich verschieben. Zwei neue Patente von Mourgues und Cortés schlagen vor, auf die aus dem Caliche erhaltene gereinigte wässerige Lösung von Natriumnitrat, Natriumsulfat und Chlornatrium Kohlensäure und Ammoniak einwirken zu lassen und dadurch das Natriumnitrat in Natriumbicarbonat und Ammoniumnitrat umzuwandeln. Das Natrium im Salpeter soll also durch Ammonium ersetzt und der Stickstoffgehalt von 16,4 auf 35 Proz. gebracht werden. Hierdurch würden auch die Transportkosten für das unnütze Natrium vermieden werden, das den Ackerboden nur beschwert, während Ammoniumnitrat, abgesehen von seiner Verwendbarkeit in der Sprengtechnik, von der Pflanze restlos absorbiert wird und ein ideales Düngemittel bildet.

S. 144. Salpetervorkommen in Colorado. In dem Journal of Industrial and Engineering Chemistry 1914, vol. 6, S. 532 ff. und 586 ff. berichtet Headden, daß an verschiedenen Orten in Colorado der Erdboden außerordentlich große Mengen von Salpeter enthält. An einem Orte enthielt der Erdboden einen Zoll unter der Oberfläche 6,54 Proz. Natriumnitrat. An vielen Orten ist der Salpetergehalt des Bodens so groß, daß die Obsternte dadurch verdorben wird. Die Bildung des Salpeters erfolgt nach diesem Autor nicht durch Verdampfung von salpeterhaltigem Tagewasser, sondern durch die Wirkung von Bakterien (Azotobacter). Dagegen meinen Stewart und Greaves (Agric. Expr. Sta., Utah, Bull. 114), daß das Nitrat in den Coloradolagern von einer Auslaugung aus Gestein herstamme, was auch die gleichzeitige Anwesenheit großer Mengen von Chlornatrium erkläre.

S. 144. Salpetervorkommen in Texas. Nach dem Oil, Paint and Drug Rep. vom 23. Nov. 1914 ist ein Lager von Kaliumnitrat bei Alpine in Texas aufgefunden worden, zu dessen Ausbeutung eine Gesellschaft gebildet werden soll.

S. 144. Reinigung von Natriumnitrat. Das englische Patent ist von Uebel mit Wikander zusammen genommen worden und ist Nr. 28 244, 1912. Das D. R.-P. von Uebel ist Nr. 261 874.

S. 144. Reinigung von Natriumnitrat. Gibb u. Co., Kestner Evaporating Co., Hobsbawn u. Grigioni (Engl. Pat. 12 474, 1914) konzentrieren eine $NaNO_3$ und NaCl haltende Lösung bis zum Siedep. 123 bis 124° bei gewöhnlichem Luftdrucke und halten sie einige Zeit auf dieser Temperatur. Dabei scheidet sich das NaCl so gut wie vollständig aus und wird von der Nitratlösung durch Absetzen und Filtrieren getrennt.

S. 146. Statistisches über Chilisalpeter. Die Einfuhr davon nach Deutschland betrug im Jahre 1912: etwa 800 000; 1913: 774 318 t.

W. Montgomery & Co. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, S. 27) machen folgende Angaben über die Verschiffung und den Verbrauch von Chilisalpeter:

Im Jahre bis zum 31. Dezember	1912 t	1913 t	1914 t
Verschifft aus südamerikanischen Häfen nach allen Ländern	2 456 000	2 647 000	2 660 000
Verbraucht in Großbritannien	132 000	125 000	122 000
„ auf dem europäischen Kontinent (einschl. Ägypten)	1 711 000	1 689 000	1 868 000
Verbraucht in den Vereinigten Staaten	503 000	583 000	553 000
„ in allen übrigen Ländern	114 000	86 000	90 000
„ in der ganzen Welt	2 460 000	2 451 000	2 633 000

Stark abweichend hiervon sind die in Chem. Ind. 1915, S. 128, von H. G. „auf Grund englischer Quellen" gemachten Angaben. Nach diesen betrug

	1913 t	1914 t
Die Jahresproduktion in Chile	2 739 480	2 432 320
Die Verschiffungen nach Europa	1 996 390	1 220 500
„ „ „ den Vereinigten Staaten	623 400	533 230
„ „ „ anderen Ländern	86 030	71 030
Die Verschiffungen insgesamt	2 705 820	1 824 760
Vorräte in Chile am Ende des Jahres	499 750	1 120 400

Die in Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, S. 366 gegebenen Zahlen weichen von den eben mitgeteilten auch wieder, wenn auch nicht so stark, ab. Ebendaselbst, S. 370, ist die Einfuhr und Ausfuhr von Natronsalpeter aller einzelnen Länder angeführt, woraus wir nur folgende Zahlen wiedergeben:

	Einfuhr in 1000 kg		Ausfuhr in 1000 kg	
	1912	1913	1912	1913
Deutschland	812 898	774 298	27 431	27 557
Österreich-Ungarn	9 283	93 025	403	313
Schweiz	3 162	3 328	37	29

Nach einer an den Deutschen Reichstag vom Verein für die Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands am 5. Mai 1915 gerichteten Eingabe („Chem. Ind." 1915, S. 191) nimmt der deutsche Markt zur Zeit etwa 800 000 t von Chilisalpeter auf, dessen Gesamtproduktion etwa 2 700 000 t beträgt.

Nach derselben Quelle stellt sich der Preis des synthetischen Salpeters um mehr als die Hälfte höher als der Preis des Chilisalpeters, wie er vor dem Kriege war.

Österreich-Ungarn. Nach Chem. Ind. 1915, S. 240 betrug

im Jahre 1907 die Einfuhr von Chilisalpeter 57 000 t; der Verbrauch 56 900 t;
„ „ 1912 „ „ „ „ 92 800 t; „ „ 92 400 t.

S. 152. Bestimmung des Nitratstickstoffs. Nach Pellett (Ann. chim. anal. appl. **16**, 294) haften der Stickstoffbestimmung durch das Nitrometer gewisse Fehler an. Dies wird widerlegt von Koehler, Marqueyrol und Loriette (ebend. **19**, 129), nach denen die zuverlässigste Methode für die Analyse der Nitrate und Nitrozellulosen neben dem modifizierten Devardaschen Verfahren die nitrometrische ist, genauer als die Methode von Schloesing (S. 156). Dasselbe ergibt sich durch die eingehende Untersuchung von Beckett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, S. 628 ff.) und von Joyce und La Tourette (ebend. 1913, S. 1017).

Nach Busvold (Chem.-Ztg. **38**, 799 (1914) gibt das Nitrometer den Stickstoffgehalt im Calciumnitrat bis auf etwa 0,13 Proz. N richtig an, aber es ist anzuraten, die Lösung nicht mit Wasser, sondern mit einer wässerigen Lösung von Phosphorsäure zu verdünnen, um Verstopfungen durch die Ausfällung von Calciumsulfat zu verhüten und basisches Mercurisulfat aufzulösen. Für genauere Bestimmungen eignet sich die alkalische Reduktionsmethode von Treadwell und Wegelin (Inauguraldissertation von Wegelin, Zürich, 1907), wobei der Reduktionskolben mit dem Rückflußkühler durch ein langes, im Winkel von 120° nach oben geneigtes Rohr verbunden ist. In diesen Kolben bringt man 8 g Devardasche Legierung in Pulverform, 5 ccm Alkohol, 50 ccm der Lösung des Salpeters (25 ccm in 500 ccm Wasser) und 50 ccm einer Natronlauge vom Vol.-Gew. 1,3. Etwa 20 Minuten nach dem Aufhören der Gasentwickelung destilliert man den Inhalt des Kolbens bis auf etwa 50 ccm ab, indem man das Destillat in Normalsäure aufnimmt, und spült schließlich den Apparat durch einen Luftstrom aus. Die Einzelresultate sollten um nicht mehr als 0,05 Proz. N differieren.

Ed. Knecht [Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 126 (1915)] verwendet hierzu die Behandlung des Nitrats mit Ätznatron und Titansulfat oder -chlorid, wodurch der Nitratstickstoff sofort quantitativ in Ammoniak übergeht, und in dieser Form bestimmt wird. Man verwendet so viel von einer Lösung des Nitrats, als 0,1 g KNO_3 entspricht und behandelt diese in einem kupfernen Kolben mit überschüssigem Ätznatron und etwa 20 ccm käuflichem Titansulfat oder -chlorid, worauf das entstandene Ammoniak durch Destillation entfernt wird. Auch den Nitritstickstoff kann man in dieser Weise genau bestimmen.

Molinari (Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 1221) bespricht die Stickstoffbestimmung in Nitraten nach Quartaroli durch Einwirkung von Ameisensäure und Messung des entwickelten CO und N_2O im ungünstigen Sinne. Hierauf antwortet Quartaroli (Chem. Abstr. Am. Chem. Soc. 1914, S. 3766.)

S. 159. Eigenschaften der Salpetersäure. Nach Baxter und Grover (Journ. Amer. Chem. Soc. vom Juni 1914, **36**, 1089) enthält konzentrierte Säure bei der Destillation durch Quarzröhren keine merkliche Menge von aufgelösten Verunreinigungen und die durch gut gekühltes („well seasoned") reines Platin destillierte Säure ist ebenso rein, abgesehen von einer minimalen oberflächlichen Oxydation von unedlen Metallen. Sie betonen diesen Widerstand von reinem Platin gegen reine, heiße Salpetersäure

gegenüber der Angabe von Jannek und Meyer [Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 71 (1913)], wonach Salpetersäure bei Benutzung von Platingefäßen (die wohl eben nicht aus ganz reinem Platin bestanden!) Spuren von Platin aufnehme.

Creighton und Githens [Journ. Frankl. Inst. **179**, 161—169 (1915); Chem. Trade Journ. **56**, 165 (1915)] haben neuere Bestimmungen der Siedepunkte und Dampfspannungen von Salpetersäuren verschiedener Konzentration bei verschiedenen Drucken gemacht, die keine irgend erheblichen Abweichungen von den früheren ergaben.

S. 165. Eine Zusammenstellung der Patente für Herstellung, Reinigung und Konzentration der Salpetersäure gibt Oelker in der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, 1914, S. 317 ff. und 329 ff.

S. 166. Material für Salpetersäureretorten usw. Als solches hat sich das von der Lennox Foundry Co. Ltd. zu Glenville Grove, New Cross, London S. E. hergestellte „Tantiron", ein in eigentümlicher Weise behandeltes Ferrosilicium, vorzüglich bewährt; es ist darüber im Text, 9. Kapitel, S. 1169 ausführlich berichtet worden.

Ein anderes Material für Salpetersäureanlagen (Türme, Pumpen usw.) ist das „Ironac" der Houghton's Patent Metallic Packing Company, 10 St. Mary-at-Hill, London E. C. Auch über dieses sind im 9. Kapitel, S. 1170 ausführliche Angaben gemacht worden.

S. 177. Auslaß für das Bisulfat bei den Salpetersäureretorten. In dem Berichte der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie für 1913 (Beilage zu Nr. 14 der „Chem. Ind." vom 15. Juli 1914, S. 21) ist der von Uebel konstruierte Auslaß für Bisulfat aus den Salpetersäureretorten, wobei Verletzungen des Personals durch Verspritzung u. dgl. verhindert werden, abgebildet.

An derselben Stelle findet sich eine Abbildung und Beschreibung des automatischen Meß- und Abfüllapparates, System Kalinowsky, der von der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie zu Friedrichsfeld in Baden geliefert wird.

S. 181. Darstellung von Salpetersäure. Das amerikanische Patent für das im Text beschriebene Verfahren von Uebel ist Nr. 1 141 994.

S. 182. Darstellung von Salpetersäure. Nach einem weiteren Patente von Uebel führt man die ganze zur Zersetzung des Nitrats erforderliche Menge Schwefelsäure zunächst nur mit einem Teile der Nitratbeschickung in die Retorte ein und erhitzt auf eine Temperatur, bei der zwar die ganze Menge des eingeführten Nitrats umgesetzt wird, jedoch nur hochprozentige Salpetersäure überdestilliert, worauf die Einführung des Restes der Nitratbeschickung erfolgt und durch gesteigerte Erhitzung (Phase 2) die vollständige Umsetzung des Nitrats bewirkt wird (D. R.-P. Nr. 277 092; Franz. Pat. 461 452; Engl. Pat. 19 881, 1913.)

Für das im Text erwähnte Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Salpetersäure von Klages und der Saccharinfabrik vorm. Fahlberg,

List & Co. hat Klages das Amer. Pat. 1 099 452 erhalten, und die Saccharinfabrik das Franz. Pat. 264 561 und das Öster. Pat. 66 307.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat für das im Text beschriebene kontinuierliche Verfahren der Salpetersäurefabrikation das Franz. Pat. 406 969 erhalten.

S. 183. Erhitzung von Salpetersäure-Retorten. F. T. Beers (Amer. Pat. 1 140 351, übertragen an E. I. du Pont de Nemours Power Co.) heizt die Retorten mittels eines Ölbades, das in einem Zirkulationsapparate auf die nötige Temperatur gebracht wird.

S. 183. Darstellung von Salpetersäure. Für das im Text angeführte Verfahren von de Jahn hat dieser das D. R.-P. Nr. 252 374 erhalten.

Chatfield (Engl. Pat. 16 512, 1891) verwendet einen großen Überschuß von Schwefelsäure zwecks Erzielung eines bei der Reaktionstemperatur leicht flüssigen Rückstandes, der dann zur Herstellung von Salzsäure usw. verwendet werden kann.

J. F. White (Amer. Pat. 648 322) fängt die anfangs übergehende schwache Salpetersäure für sich auf und setzt sie der nächsten Beschickung von Nitrat und Schwefelsäure zu.

F. Raschig (D. R.-P. Nr. 283 212) läßt ein breiiges Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure durch ein mindestens 6 m langes Barometerrohr ununterbrochen in das eine Ende einer geheizten Vakuumpfanne einlaufen, in der bei einer von 70° bis zu 170° ansteigenden Temperatur die Salpetersäure sich in Dampfform entwickelt. Sie wird in einer Tonkühlschlange verdichtet und fließt durch ein 7 m langes Barometerrohr ab. Das zurückbleibende flüssige Bisulfat tritt am anderen Ende der Pfanne wiederum in ein 6 m langes Barometerrohr und aus diesem frei aus. Das Amer. Pat. ist 1 130 104, das Engl. Pat. 3208, 1914; ein weiteres deutsches Reichspatent ist Nr. 286 973.

S. 183. Albert Louis Camille Nodon (D. R.-P. Nr. 274 346) gewinnt Salpetersäure unmittelbar aus den natürlichen Salpetererden, beispielsweise dem Torfmoor, durch Elektrolyse. Man setzt in den salpeterhaltigen Boden poröse Behälter, die verdünnte Salpetersäure und Koks enthalten, welch letzterer bei der Elektrolyse als Anode dient. Die durch die Elektrolyse des im Boden enthaltenen Nitrates erhaltene Salpetersäure sammelt sich in diesen Behältern, während die bei der Elektrolyse entstehenden Alkalien oder alkalischen Erden zu den Kathoden wandern. Diese bestehen aus in die Salpetergrube versenkten Gußeisen- oder Blechplatten.

Die von dem Strome entwickelte Joulesche Wärme wird zur Erhaltung einer gleichbleibenden, für die Salpetersäure günstigen Temperatur benutzt. Nach einem der Patentansprüche wird der Moorboden durch Kalk oder Calciumcarbonat, die zwischen die Anoden und den Moorboden gelegt werden, alkalisch gehalten. Der Boden des Torfmoores hat einen elektrischen Widerstand von etwa 3 Ohm pro Kubikmeter. Der elektrische Strom hat etwa 10 Volt; er erzeugt an der Anode Salpetersäure und an der Kathode Kalk. Die Patentbeschreibung enthält zahlreiche Einzelheiten über das Verfahren, das von Dary im Chem. Trade Journal **54**, 75 ff. (1914) ausführlich beschrieben wird.

S. 184. Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniumnitrat und Schwefelsäure. Nach dem D. R.-P. Nr. 280 967 des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig soll man Ammoniumnitrat mit einer solchen Menge Schwefelsäure erhitzen, daß sie zur Bildung von saurem Ammonsulfat mindestens ausreicht. Hierbei gelingt die vollständige Austreibung der Salpetersäure schon bei Temperaturen, die nicht wesentlich über 120° liegen, und ist bis 152° beendigt. Wird weniger Schwefelsäure genommen, so treten infolge der erforderlichen höheren Temperatur schon Verluste durch Zerfall des Ammoniumnitrats ein. Der Destillationsrückstand liefert nach Neutralisation durch Schwefelsäure marktfähiges Ammoniumnitrat. Man kann auf diesem Wege reine Salpetersäure aus der unreinen verdünnten Säure darstellen, wie sie durch die Luftstickstoffoxydationsverfahren erhalten wird.

S. 190. Reinigung der Salpetersäure. Casman (Engl. Pat. 11 296, 1913; Franz. Pat. 457 800) führt durch die erhitzte Salpetersäure einen starken Luftstrom, um die niedrigeren Stickstoffoxyde in Tetroxyd zu verwandeln und dieses auszutreiben, worauf man es durch Wasserdampf und weitere Luftzufuhr zu Salpetersäure kondensiert.

S. 192. Salpetersäurekondensation durch Guttmanns Apparat. Im Chemical Trade Journal 1915, S. 311, findet sich ein sehr günstiger Bericht (mit Abbildung) über dieses System.

S. 195. Darstellung von Salpetersäure. Weitere Patente von Valentiner (zusammen mit Gontard) sind:

Engl. Pat. 4254, 1907.
Öster. Pat. 36 792.
Franz. Pat. 374 902.
Amer. Pat. 920 224.

Über die Herstellung von Salpetersäure nach dem Valentiner-Verfahren in Japan berichtet Inoué (Chem. Zeitschr. Repert. 1914, S. 399), der dieses Verfahren sowohl vom wirtschaftlichen wie vom gesundheitlichen Standpunkte dem Guttmannschen (S. 192) vorzieht. Nach seinen Versuchen mit dem Valentiner-Verfahren, mit gut gekühlter Retorte und dann bei einer Temperatur von 150 bis 180° bei Beginn der Destillation wurde im ersten Falle eine geringere Menge, jedoch hochprozentiger Säure von 98.2 Proz. erhalten, gegenüber dem zweiten, wo das Produkt 97,95 Proz. zeigte.

S. 198. Darstellung von Salpetersäure im luftverdünnten Raume. O. Volz erhielt ein Amer. Pat. 500 785 für Darstellung von Schwefelsäure unter Benutzung des Vakuums.

S. 204. Stickstofftrioxyd. B. M. Jones [Chem. Soc. Trans. **105**, 2310 (1914)] fand aus den Dampfdichten von Schwefeltrioxyd, das zwei Jahre lang über Phosphorpentoxyd trocken aufbewahrt worden war, daß es im flüssigen Zustande wesentlich aus blauen Molekeln von der Formel N_4O_6 bestand; infolge von unvollständiger Trocknung sind auch einige Molekel von NO_2 (oder N_2O_4) und NO vorhanden. Bei der Verdampfung dissoziiert sich das N_4O_6 (fast vollständig bei 140°) zu N_2O_3, NO_2 und NO in gleichen Volumen; bei der Abkühlung tritt die umgekehrte Reaktion ein. Im gasförmigen Zustande sind N_4O_6 und N_2O_3 fast oder ganz farblos.

S. 206. Technisch reine Nitrate aus Stickstoffoxyden erhält man nach Bosch und Wild (Amer. Pat. 1115164) durch Zusatz begrenzter Mengen von Wasserdampf zu Gasgemischen, welche Stickstoffoxyde enthalten und Überleiten des Gemisches über die Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der alkalischen Erdmetalle bei solcher Temperatur (aber nicht über 300°), daß das bei der Entstehung der Nitrate frei werdende Wasser im Dampfzustande bleibt.

S. 206. Absorption von nitrosen Gasen durch Kalk. Die Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab (D. R.-P. Nr. 284042) beschreibt die Herstellung von zur Absorption nitroser Gase bei 300 bis 400° besonders geeignetem Kalk durch Brennen von kohlensaurem Kalk in Stücken oder in Brikettform mittels heißer Gase bei 700 bis 750°. Oberhalb dieser Temperatur gebrannter Kalk hat bedeutend weniger Absorptionsfähigkeit für diese Gase. Das Brennen kann durch die überschüssige Hitze der zur Absorption bestimmten Gase bewirkt werden; wenn diese eine Temperatur von etwa 800° haben, so genügt dies zum Brennen der ganzen, für die Absorption erforderlichen Kalkmenge. Das Franz. Pat. ist 465740.

S. 209. Herstellung von Nitrosylchlorid und dessen Lösungen oder Mischungen mit Chlor. Fenaroli, D. R.-P. Nr. 283956. Man läßt Stickoxyd auf aus flüssigem Chlor sich entwickelndes gasförmiges Chlor bei höherem Druck einwirken. Das entstehende Nitrosylchlorid löst sich in dem flüssigen Chlor auf. Diese Lösungen können unter anderem zum Bleichen von Mehl verwendet werden.

S. 209. Behandlung von dünnen nitrosen Gasen. F. Häusser (D. R.-P. Anm. H, Nr. 59140; Engl. Pat. 7419, 1914; Franz. Pat. 469649) beschreibt ein Verfahren zur stufenweisen Absorption dünner nitroser Gase mittels Wasser unter gleichzeitiger Anwendung von Oxydationsräumen, wobei zwischen die einzelnen Absorptionsapparate lange Oxydationswege für die Gase eingeschaltet sind. Er hat durch Versuche festgestellt, daß die wässerige Absorption nitroser Gase sehr rasch erfolgt, wenn dem hierbei gemäß der Gleichung: $3HNO_2 + HNO_3 + 2NO + H_2O$ immer wieder erneut sich bildenden Stickoxyd fortgesetzt Gelegenheit gegeben ist, sich wieder zu oxydieren. Je öfter dabei Absorption und Oxydation wechselweise erfolgen, desto kleiner können die Absorptionsvorrichtungen gehalten werden; die kostspieligen Steinzeugapparate des gegenwärtigen Verfahrens fallen somit fast ganz fort.

S. 210. Colletts Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure. Weitere Patente dieses Erfinders sind Engl. Pat. 7597, 1913; Franz. Pat. 357221 und 447106; Amer. Pat. 854928 und 1133840; Österr. Pat. 62169; Kanad. Pat. 157489, 157490.

S. 212. Behandlung von verdünnter Salpetersäure zur Herstellung von konzentrierter Säure. Nach der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab (D. R.-P. Nr. 278867; Franz. Pat. 465504; Engl. Pat. 27239, 1913) verdampft man die verdünnte Säure und läßt die Dämpfe durch einen mit konzentrierter Schwefelsäure gespeisten Turm streichen, aus dem so gut wie trockene Salpetersäuredämpfe entweichen. Von der Schwefelsäure wird stets ein Teil unten aus dem Turme abgezogen, gekühlt und weiter oben wieder eingeführt. Die entstehende verdünnte Schwefelsäure

wird vor ihrer Wiederkonzentration durch einen Apparat geschickt, in dem die in ihr enthaltene Salpetersäure durch einen Luftstrom ausgetrieben wird; die Dämpfe gehen mit durch den ersten Turm.

S. 213. Konzentration der Salpetersäure. Moscicki hat für das im Texte beschriebene Verfahren zur Konzentration der Salpetersäure das Österr. Pat. 38937 erhalten. Eine Anlage zur Ausführung dieses Verfahrens hat die Aluminiumindustrie-Gesellschaft in Chippy bei Siders (Wallis) erbaut.

Pauling (D. R.-P. Nr. 274 165) kommt bei der Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure mit 80proz. Schwefelsäure aus, indem er einen Teil der erzeugten hochprozentigen Salpetersäure beimengt.

Nach D. R.-P. Nr. 269 656 will eine Erfindergruppe konzentrierte Salpetersäure durch Glühen von Calciumnitrat gewinnen, wobei sie dieses durch beigemischten Kalk vor dem Sintern und Zusammenschmelzen bewahrt; die entweichenden nitrosen Gase werden mit feuchter Luft in Salpetersäure umgewandelt; der zurückbleibende Kalk wird frischem Nitrat zugesetzt.

Das englische Patent von Meister, Lucius u. Brüning ist Nr. 13842, 1913.

Ein Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure ist beschrieben in dem D. R.-P. Nr. 280965 von Richard Schall und der Stickstoffwerke Akt.-Ges. zu Herringen bei Hamm i. W. Man führt ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure und einem Trockenmittel durch einen Turm, in dem zentral ein innen von Heizgasen durchströmtes Rohr angeordnet ist, das außen Rippen in Schrauben- oder Treppenform trägt, so daß das Gemisch das Heizrohr auf langem Wege gleichmäßig bespült. Als geeigneten Stoff für das Rohr verwendet man zweckmäßig die Legierungen von Eisen mit Silicium oder Chrom.

Nach dem Franz. Pat. 472775 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning konzentriert man die Salpetersäure in einer Retorte, die mit einer Dephlegmationskolonne versehen ist, welche durch einen Mantel oder durch die Salpetersäuredämpfe selbst auf passender Temperatur erhalten wird. Man kann die zu destillierende Säure kontinuierlich in die Kolonne einführen und die in der Retorte konzentrierte Säure kontinuierlich abführen. Das Amer. Pat. 1145162 für dieses Verfahren ist von Moest und Eckardt entnommen worden.

Der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig (D. R.-P. Nr. 280967) stellt Salpetersäure aus Ammonnitrat durch Umsetzung mit Schwefelsäure dar, wobei die Menge der Schwefelsäure so bemessen ist (mindestens 1 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Ammonnitrat), daß die vollständige Austreibung der Salpetersäure schon unter 152° bzw. 185° (tatsächlich nicht wesentlich über 120°) erfolgt. Hierdurch erzielt man ein nahezu theoretisches Ausbringen von Salpetersäure, die nur wenig Untersalpetersäure und gar keine Schwefelsäure enthält, ohne Tendenz zum Überschäumen der Reaktionsmasse. Den angewendeten Überschuß von Schwefelsäure kann man durch Neutralisation mit Ammoniak in marktgängiges Ammonsulfat verwandeln. Dieses Verfahren läßt sich auch zur Darstellung von hochgrädiger, chemisch reiner Salpetersäure aus mindergrädigen unreinen Salpetersäuren, wie sie bei den Luftstickstoffprozessen erhalten wird, benutzen.

Nach dem Engl. Pat. 18113, 1913 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft konzentriert diese verdünnte Salpetersäure durch Zusatz von Schwefelsäure oder einem anderen wasserbindenden Agens mittels eines Stromes von Wasserdampf, oder Gemisch von solchem mit Gas, wobei ein Teil der als Destillat erhaltenen konzentrierten Säure in die Mischung zurückgeführt wird, was die Verwendung von weniger hoch konzentrierter Schwefelsäure gestattet. Das Verfahren eignet sich zur Ausnutzung der Abfallsäuren von der Nitroglyzerinfabrikation. Das Österr. Pat. ist 61387.

Das im Text beschriebene Verfahren zur Darstellung von höchst konzentrierter Salpetersäure von Friderich ist Gegenstand des Franz. Pat. 424598 der Soc. an. Le Nitrogène.

S. 215. Herstellung von hochprozentiger Salpetersäure bzw. Salpetersäuremonohydrat. Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim (wie schon im Text S. 215 kurz erwähnt) (D. R.-P. Nr. 281211; Engl. Pat. 20189, 1912; Franz. Pat. 462290; Amer. Pat. 1115192, im Namen von Hausmann) verwendet dazu eine flach schalenförmige Destillierblase, bei der nur der Boden geheizt wird, während der Deckel durch Luft oder kalte Gase gekühlt wird. Hierdurch werden etwaige Schwefelsäuredämpfe zurückgehalten, und die Salpetersäure wird frei von Schwefelsäure erhalten. Die Flüssigkeitsschicht in der Blase wird nur 20 bis 30 mm hoch gehalten und durch konzentrische Führungen zu einem langen Wege auf dem geheizten Boden gezwungen, so daß man die Mischsäure kontinuierlich einfließen und die Schwefelsäure kontinuierlich auslaufen lassen kann. Die Salpetersäuredämpfe werden durch über die Flüssigkeit streichende Luft weggeführt und in Kühlschlangen mit Sammelturills und Türmen kondensiert, was viel einfacher als bei den mit Vakuum arbeitenden Apparaten vor sich geht. Die Vorrichtung soll, wenn man die Gesamtheizflächen vergleicht, das Fünf- bis Sechsfache einer mit Vakuum arbeitenden Anlage leisten, und neben höchst konzentrierter Säure und Monohydrat nur geringe Mengen von schwächerer Säure liefern, die ganz frei von N_2O_4 ist.

S. 215. Willy Hof (D. R.-P. Nr. 279131; Amer. Pat. 1099368) benutzt zur kontinuierlichen Destillation bzw. Konzentration von Säuren ein geneigtes Rohr aus Quarzglas, Zirkonglas oder anderen säurefesten Materialien.

S. 216. Darstellung von Stickstoff (und Kohlensäure) aus Luft. Nach dem Franz. Pat. 468349 der Nitrogen-Ges. m. b. H. werden zur Umgehung der Sinterung des Kupfers und Bindung mit CuO nach ihrem Verfahren (S. 270) Cu + Luft (oder Brenngase) $\longrightarrow$ CuO + N(+ CO_2) infolge der hohen Reaktionstemperaturen (800 bis 900°) Metalloxyde beigefügt, die zuerst unter Abgabe von Sauerstoff oxydierend wirken, alsdann aber reduzierend sind und den Sauerstoff binden, wodurch sich die Reaktionstemperatur auf 180° ermäßigt. Hierzu dienen $Al(OH)_3$ und CaO, sowie auch SiO_2.

S. 216. Reinen Stickstoff aus atmosphärischer Luft gewinnt man nach Ad. Neumann (D. R.-P. Nr. 281518) durch Kompression der Luft bis zur Verflüssigung von Sauerstoff, welcher Vorgang mit den übrig bleibenden Gasen mehrmals hintereinander wiederholt wird, bis zuletzt reiner Stickstoff entweicht.

S. 216. Stickoxyd stellt die Norsk Hydro-Electric Co. nach dem Amer. Pat. 1111301 dadurch her, daß sie um die Reaktionszone eines elektrischen Bogens herum eine an Sauerstoff reiche Atmosphäre, und um diese herum eine Atmosphäre von gewöhnlicher Luft verwenden.

Reines Stickoxydul gewinnt man nach Torley und Matter (D. R.-P. Nr. 276069) durch kontinuierliches Einführen von Ammoniumnitrat in fester Form oder aufgelöst in ein Gefäß, welches eine Masse aus geschmolzenen Salzen, z. B. Gemischen von Natriumnitrat, Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat enthält.

S. 216. Dissoziation des gasförmigen Stickstofftrioxyds. Neue Untersuchungen darüber wurden angestellt von Baker (Journ. Chem. Soc. **101**, 2339; Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 1085).

S. 216. Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure). Über Kesselwagen zum Transport dieses Körpers im flüssigen Zustande berichtet Badermann in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1914, S. 326 f. auf Grund eines Gutachtens der kgl. chemischen Versuchsanstalt in Berlin. Untersalpetersäure wird in Bodis am Gotthard hergestellt und in gußeisernen Gefäßen versandt.

S. 218. Direkt kalzinierbares Bisulfat. Löffler (Amer. Pat. 1104911) mengt dem aus den Salpetersäureretorten abfließenden heißen Bisulfat 2 bis 10 Proz. Sägemehl, Torfmull u. dgl. bei, wodurch es in eine lockere, schwammige Masse verwandelt wird. Beim Erhitzen in einer Muffel bleibt diese porös, so daß sie weniger leicht schmelzbar ist und die Kalzination bei gewöhnlicher Sulfatofentemperatur zu Ende geführt werden kann. Das entstehende neutrale Sulfat ist von weißer Farbe.

Zahn (Berlin W 15, Darmstädterstr. 8) empfiehlt durch Zirkulare ein überall patentiertes, im Großbetriebe bewährtes Verfahren zur Herstellung von sofort kalziniertem Sulfat aus Bisulfat, worüber keine näheren Angaben gemacht werden.

S. 218. Verwertung des Bisulfats. Nach dem D. R.-P. Nr. 274873 der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft, A.-G. und Hans Klencke gewinnt man aus Bisulfat durch Erhitzung neutrales Sulfat und konzentrierte Schwefelsäure auf kontinuierlichem Wege in einem einzigen Ofenraume unter Verflüssigung des entstehenden neutralen Sulfats. Der Apparat besteht aus einer Wanne aus möglichst widerstandsfähigem Gußeisen, bestehend aus mehreren Stücken, auf einem Bett aus Schamottemauerwerk. Darüber befindet sich eine Decke aus Schamottemauerwerk, Volviclava u. dgl. oder auch aus Gußeisen mit Isolierschicht zum Zusammenhalten der Wärme. Die Feuergase treten an dem einen Kopfende senkrecht auf das Bad gerichtet ein und verlassen den Apparat an dem gegenüberliegenden Ende. Die Flamme soll klar und nicht schmauchend sein. Das Natriumbisulfat wird mechanisch und kontinuierlich durch eine mit Neutraleisen ausgekleidete Öffnung zugeführt; das Neutralsulfat wird an der entgegengesetzten Kopfwand durch mehrere Auslässe in verschiedener Höhe entfernt. Um die gußeiserne Wanne gegen den zerstörenden Einfluß des flüssigen Bisulfates und das flüssige neutrale Sulfat gegen Verunreinigung durch das Eisen der Wanne zu schützen, sind unter dieser Kanäle angeordnet, durch welche Luft zur Kühlung eingeblasen wird. Hierdurch und durch eine

entsprechende Tiefe der Wanne hat man es in der Hand, zwischen der feuerflüssigen Masse und der Wanne eine zähflüssige Schicht zu erzeugen, die dem flüssigen Bisulfat gewissermaßen als Bett dient.

Nach Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, S. 857 hat sich ein Ausschuß der Chemical Society und der Society of Chemical Industry zum Studium einer besseren Verwendung des Bisulfats (nitre-cake) gebildet, und wird zu Vorschlägen darüber an die Adresse des Sekretärs, Ch. G. Cresswell, Broadway Chambers, Westminster, London SW, aufgefordert.

S. 218. Verwertung des Natriumbisulfats. Natriumbisulfat soll man nach Klemm zum Leimen des Papieres zum teilweisen Ersatz der schwefelsauren Tonerde verwenden können, wobei 1 kg Bisulfat in seiner chemischen Wirkung $2^1/_2$ kg schwefelsaurer Tonerde gleichkommt.. Man führt dem Stoffe zuerst die gewohnte Menge Leimmilch zu, dann 50 bis 60 Proz. der früher üblichen Menge schwefelsaurer Tonerde und eine Viertelstunde später 20 Proz. vom Gemisch der früher gebrauchten Menge schwefelsaurer Tonerde im Bisulfat, in Form einer kalten Lösung von 20 bis 25 g im Liter (Chem. Ind. 1915, S. 311, nach Pap.-Ztg.).

S. 220. Trennung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Nach dem Engl. Pat. 2382 (1908) und Franz. Pat. 386 783 von Kaesemacher bewirkt man diese Trennung unter gleichzeitiger Konzentration der Säuren dadurch, daß man sie in einem mit säurefestem Material gefüllten Turme herabrieseln läßt und ihr dabei einen heißen Luftstrom entgegenführt [wo ist da das Neue?].

S. 222. Darstellung von Salpetersäure. Bergfeld (D. R.-P. Nr. 276 131) benutzt die bekannte Tatsache, daß die Salpetersäure oberhalb ihres Siedepunktes zerfällt, und zwar vollständig bei Gegenwart von Schwefelsäure, die das bei der Reaktion entstehende Wasser unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure aufnimmt:

$$HNO_3 + H_2SO_4 = HNSO_5 + H_2O + O.$$

Die Reaktion findet noch statt, bis die verbleibende Schwefelsäure fast 40 Proz. Wasser aufgenommen hat. Die Nitrosylschwefelsäure bildet mit Wasser Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd: $2\,HNSO_5 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$. Das letztere bildet mit Luft und Wasser energisch Salpetersäure: $N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,HNO_3$, womit die Ausgangsstoffe des Verfahrens quantitativ zurückgebildet sind.

Traine und Hellmers, Wever und Brandenburg (D. R.-P. Nr. 269 656) stellen Salpetersäure durch Erhitzen von Calciumnitrat dar, indem sie die dabei entwickelten Gase mit feuchtem Sauerstoff oder feuchter Luft behandeln und vor oder gleichzeitig mit der Einführung von frischem Calciumnitrat in den Erhitzungsapparat eine genügende Menge von indifferentem schwer schmelzenden Material zusetzen, um zu bewirken, daß die Schmelzmasse nicht in direkte Berührung mit den heißen Wänden kommt und vielmehr durch das hinzugefügte Material absorbiert und eingeschlossen wird, wodurch das Zusammenbacken des geschmolzenen Calciumnitrats und sein Ansetzen an die Wandung des Apparates verhindert oder doch vermindert wird.

W. Mills (Amer. Pat. 755 378) löst bleihaltige Substanzen in Kieselfluorwasserstoffsäure, behandelt die Lösung mit einem Alkali- oder Erdalkalinitrat und zersetzt das so erhaltene Bleinitrat mit Schwefelsäure.

Baynes und das Chemical and Electrolytic Syndicate in London (Engl. Pat. 7273, 1895; Amer. Pat. 632394) stellen Salpetersäure kontinuierlich dar durch Erhitzen eines Gemenges von Alkalinitrat mit Eisenoxyd in dünner Schicht in einer entsprechend eingerichteten Retorte unter Einführung von Luft oder Luft und Wasserdampf.

Die Soc. an. des Poudres et Nitrates (Franz. Pat. 473433) erhitzt ein Gemisch von Kalium- oder Natriumnitrat mit Tonerde oder Bauxit in einem Strome von überhitztem Wasserdampf auf 250 bis 400°, und laugt den Rückstand mit Wasser aus, um eine Lösung von Alkalialuminat zu erhalten. Die Reaktion wird erleichtert durch Zusatz von 10 Proz. Calciumnitrat, und eine Schmelzung wird verhindert durch Zusatz von 10 bis 15 Proz. Alkalialuminat aus einer früheren Operation. Auch kann man eine Baryum- oder Strontiumverbindung zusetzen, um Kieselsäure in ein unlösliches Silicoaluminat zu verwandeln.

Der Österreichische Verein chemischer Fabriken in Aussig (D. R.-P. Nr. 280967) stellt Salpetersäure aus Ammoniumnitrat und so viel Schwefelsäure her, daß die Destillation schon unter 152° beendigt ist. Man erhält dann fast die theoretische Menge sehr reiner Salpetersäure, und der Rückstand liefert nach der Neutralisation mit Ammoniak ein marktfähiges Ammoniumsulfat.

Die verschiedenen Verfahren zur Bindung des Luftstickstoffs werden ausführlich besprochen von Leland L. Summers in der Märznummer von 1915 der Proceedings des Amer. Inst. Elect. Engin.

Die Aktivierung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platin wird auf Grund ausgedehnter Versuche von Eggert behandelt [Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 370 (1914); **21**, 349 (1915)].

S. 224. Oxydation von Stickstoff. Nach Krauß und Staehelin stellt man Stickstoff-Sauerstoffverbindungen bei hohen Temperaturen und beliebigem Druck durch Verbrennung von flüssigen oder gasförmigen Heizstoffen in einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch dar. Man läßt unter Vermeidung von Flammenbildung die Verbrennung innerhalb hoch feuerfester poröser oder körniger Stoffe (z. B. Oxyde von Chrom, Titan, Uran) vor sich gehen (D. R.-P. vom 26. Juli 1913; Engl. Pat. 26499, 1913; Franz. Pat. 465045; Österr. Pat., Anm. A, 9776—13).

Bender hat für sein Verfahren der Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoff- und Stickstoff-Wasserstoffverbindungen durch Verbrennung von Brennstoffen mittels Luft unter höherem Druck (bis vier und mehr Atmosphären) neue Patente genommen (D. R.-P. Nr. 277435, 279007, 280966), wonach man den Verbrennungsgasen Wasser in fein verteilter Form zuführt und die Reaktionsgase an der heißesten Zone mittels eines Hohlrostes kühlt. Das Wasser wird den porösen Wandungen eines schachtartigen, hermetisch abgeschlossenen Generatorofens ständig zugeführt. Durch die unter Luftzufuhr erfolgende Verbrennung des Brennstoffs im Ofen wird das Wasser in der porösen Ausmauerung verdampft und tritt durch die Wandung hindurch zu den Verbrennungsgasen. Werden die abziehenden Gsse in ihrer heißesten Zone plötzlich tief abgekühlt, so erhält man eine große Ausbeute an Stickstoffverbindungen, z. B. Stickoxyd, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat u. dgl. Diese plötzliche Abkühlung kann z. B. durch einen mit Wasser oder Luft

gekühlten Hohlrost erfolgen. Bei einer Temperatur von etwa 2000° im Inneren des Ofens soll sich etwa 1 Vol.-Proz. NO und 0,25 Vol.-Proz. NH_3 bilden.

S. 224. Darstellung von Stickoxyden durch Verbrennung von Luft mit Hilfe von Kohlenstoffverbindungen. Edm. Herman (D. R.-P. Nr. 281084) verbrennt Methan mit an Sauerstoff angereicherter Luft in einem unter starkem Drucke stehenden Reaktionsraume, der mit einem Kühler für die Rauchgase in der Art verbunden ist, daß kein kondensiertes Wasser in den Reaktionsraum zurückfließen kann, wobei entweder direkt unter Flammenentwickelung bei Sauerstoffüberschuß oder indirekt mit flammenloser Oberflächenverbrennung innerhalb einer Zirkonmasse gearbeitet wird. Versuche haben hierbei eine Stickoxydausbeute von 3 bis 4 Vol.-Proz. ergeben, je nach Einhaltung der richtigen Bedingungen. Zur Bildung von 1 kg HNO_3 (100proz.) sind höchstens 2,5 cbm Methangas, d. h. etwa 22000 Cal. erforderlich. Nach seinem D. R.-P. Nr. 283535 soll man das Gemenge von Luft und Methan durch den Verbrennungsofen von oben nach unten führen, derart, daß die abgeschreckten Verbrennungsprodukte durch einen unterhalb des Verbrennungsraumes liegenden Expansionsraum abströmen und das Kondenswasser am tiefsten Punkte des Ofens aufgefangen und abgeleitet wird, also nicht in den Reaktionsraum gelangen kann.

S. 230. Oxydation von Stickstoff. Ein weiteres Patent von Hlawati ist D. R.-P. Nr. 277054.

S. 230. Oxydation von Stickstoff auf katalytischem Wege. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 275518) verwendet Ruthenium und dessen Verbindungen als Beschleuniger für Oxydationsreaktionen, die mit anderen Sauerstoffüberträgern, auch denjenigen der Platingruppe, nicht oder nur sehr schwer erzielt werden können; auch in Form von Rutheniumasbest, hergestellt durch Aufbringen von Alkaliruthenat auf Asbest.

Hlavati hat für die im Texte beschriebene Anwendung von Titan als Kontaktsubstanz das D. R.-P. Nr. 275343 erhalten.

Nach einem D. R.-P. Nr. 275663 stellt man die Kontaktsubstanz dadurch her, daß man die porösen Träger mit Lösungen von Titan- und Platinsalzen tränkt, worauf durch Wasserstoff oder Ammoniak reduziert wird.

Sinding-Larsen und Storm (Schwed. Pat. 36205) oxydieren den Luftstickstoff durch Chlor- oder Schwefelverbindungen des Lithiums oder Titans bei höherer Temperatur. Chem.-Ztg., Rep., 1914, S. 499.

Frank und Finke haben für ihr im Text erwähntes Verfahren zur Herstellung eines salpetersäurehaltigen Düngemittels weitere Patente entnommen: Franz. Pat. 439244; Amer. Pat. 1101424. Man soll hiernach Luft über auf 800 bis 900° erhitztes, in einer gasdichten Kammer enthaltenes Kupfer leiten und den so erhaltenen Stickstoff in Berührung mit einem auf 1000 bis 1050° erhitzten Gemische von Silicium, Eisen und einem alkalischen Erdoxyde bringen. Passende katalytische Gemische sind: 6 Tle. Kalk + 10 Tle. Silicium; oder 8 Tle. Kalk, 3 Tle. Silicium, 2 Tle. Eisen. Die so erhaltenen Nitride sind staubfrei, nicht giftig und nicht hygroskopisch und können direkt für Düngezwecke verwendet werden.

Ein Verfahren und eine Einrichtung zum Verflüssigen der Luft zwecks Zerlegung in ihre Bestandteile beschreibt das D. R.-P. Nr. 277717 von G. F. Jaubert.

S. 234. Oxydation des Stickstoffs durch stille elektrische Entladungen in Gegenwart von Ozon. Eine Fortsetzung der Untersuchungen von Ehrlich und Russ bringen die Wiener Akad. Monatshefte 1915, S. 317ff.

S. 238. Aktiver Stickstoff. Baker, Tiede, Strutt und Domcke (Berl. Ber. 1914, S. 2283) fanden bei gemeinschaftlichen, zur Aufklärung der im Text erwähnten Widersprüche zwischen den Resultaten von Tiede und Domcke einerseits und Baker und Strutt (Proc. Roy. Soc. 1914) andererseits, daß in der Tat die Zufügung einer unmeßbar kleinen Spur von Sauerstoff zu dem Acidstickstoff die Intensität des Leuchtens vermehrt. Andererseits vermochte auch der reinste Stickstoff unter den von Baker und Strutt beschriebenen Bedingungen ein glänzendes Leuchten zu zeigen.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind die von Comte (Phys. Zeitschr. 15. Jan. 1912); Strutt (Proc. Roy. Soc. 1913, S. 598); Tiede und Domcke (Ber. 1914, S. 420); Koenig und Elöd (ebend., S. 516 und 523); Baker und Strutt (ebend., S. 801 und 1049); Kowalski (Compt. rend. 1914, S. 625); Jevons (Proc. Roy. Soc. 1915, S. 120); Strutt (ebend., S. 303).

Bildung von Stickstoffoxyden im hochgespannten Lichtbogen. Hene [Elektrotechn. Zeitschr. **35**, 745 (1914)] findet, daß man eine höhere Ausbeutung an Stickstoffoxyden erhält, wenn man den Sauerstoff durch Funken aktiviert (wobei O_2 teilweise in O_3 übergeht), als wenn man den Stickstoff so behandelt.

Ad. Koenig (Zeitschr. f. Elektrochem. 1915, S. 267 bis 286 bespricht die elektrische Aktivierung des Stickstoffs.

Eine oxydierbare Modifikation des Stickstoffs glaubt T. M. Lowry (Phil. Mag. [6] **28**, 412; Chem. Zentralbl. 1914, **2**, 1381) beobachtet zu haben. Sie entstehe bei der elektrischen Funkenentladung durch Luft und werde durch Ozon zu Stickstoffdioxyd oxydiert. Dieser „oxydierbare Stickstoff" ist instabil und geht im Verlaufe weniger Sekunden wieder in eine Form über, die weder durch Sauerstoff noch durch Ozon oxydiert wird. Sie sei wohl das bei der technischen Fixierung des Stickstoffs zuerst entstehende Produkt.

S. 246. Absorption von nitrosen Gasen. Das Amer. Pat. von Moscicki ist 1097870.

S. 247. Darstellung von Salpetersäure durch Elektrizität. Das im Text beschriebene Verfahren von Naville und Guye, welches mit langem, schleifenförmig nach oben sich ziehenden Lichtbogen und darüber befindlichem Kühlkörper in einem röhrenförmigen Ofen arbeitet, hat sich als praktisch erwiesen.

S. 252. Elektrische Öfen für Synthese von Gasen (Stickoxyden usw.).

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Schweiz. Pat. 60532; Franz. Pat. 465807.

Moscicki, D. R.-P. Nr. 265834; Österr. Pat. 65945.

Waßmer, D. R.-P. Nr. 262830.

Island, D. R.-P. Nr. 267871.

Hayden (General Electric Co.), Amer. Pat. 1662772.

Hoofnagle, Amer. Pat. 1051810, 1062772.

Harker, Engl. Pat. 866, 1913.

Scheftlein, Franz. Pat. 451515.

Rossi, Franz. Pat. 355530, 463821, 555530; Engl. Pat. 23959, 1913; Schweiz. Pat. 67428.

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, D. R.-P. Nr. 259815, 266117.

Le Nitrogène, Soc. an. Genf, D. R.-P. Nr. 262874.

E. K. Scott, Amer. Pat. 1113376.

Schönherr und Heßberger, Amer. Pat. 1115249.

Wolcott, Amer. Pat. 1116661.

Richert von Koch, D. R.-P. Nr. 261102, 265166; Österr. Pat. 65957 (s. auch unten S. 1524).

W. S. Lee, D. R.-P. Nr. 267003.

Salpetersäure-Industrie, G. m. b. H., D. R.-P. Nr. 258385, 269238.

E. Kilburn Scott, Smithsonian Report 1913, S. 359; Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 113 (1915); Chem. Trade Journ. **56**, 43.

M. Adams, Journ. Elec. Power Gas **34**, 190; Chem. Abstr. Amer. Chem. Soc. 1274 (1915).

Bradley, Amer. Pat. 1134583.

Andriessens und Scheidemantel, D. R.-P. Nr. 284341; Schweiz. Pat. 62344.

S. 252. Darstellung von Stickstoffoxyden aus Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff. F. I. du Pont (D. R.-P. Nr. 279309; Engl. Pat. 17038, 1912; Franz. Pat. 446269) beschreibt ein zu diesem Zwecke dienendes Verfahren, bei dem das Gasgemisch komprimiert, durch einen Lichtbogen erhitzt und zur Expansion gebracht wird, wobei der Lichtbogen während eines großen Teiles der Expansion ausgezogen wird, wofür das Patent eine eigene Maschine beschreibt.

Haber und Koenig (Engl. Pat. 15490, 1908; Franz. Pat. 392670; Amer. Pat. 938316) beschreiben die Darstellung von Stickstoffoxyden mittels Durchleiten von Luft unter Minderdruck durch einen engen Zylinder, der von einem elektrischen Bogen fast vollständig ausgefüllt ist, unter Kühlung von außen, wodurch man Gas mit 9,5 bis 10 Proz. Stickoxyden erhalten könne.

Edwin, Hähnle und Strasser (Amer. Pat. 1111301) stellen Stickstoffoxyde durch die Wirkung eines elektrischen Bogens her, indem die eigentliche Reaktionszone mehr Sauerstoff als atmosphärische Luft enthält, während sie von solcher umgeben ist.

Classen (Franz. Pat. 470916) verbindet Stickstoff mit Sauerstoff (oder Wasserstoff) dadurch, daß ein Gemisch dieser Gase bei 25 bis 100° der stillen elektrischen Entladung in Gegenwart von Kontaktsubstanzen ausgesetzt wird, die aus kolloidalen Metallen oder Legierungen hergestellt sind, welche man aus Metallsalzen durch Gelatine, Leim, Albumin usw. auf Asbest u. dgl. niederschlägt. Er beschreibt einen für diesen Zweck herzustellenden Röhrenapparat.

Nach einem Engl. Pat. 7866 von 1914 unterwirft er Luft in Gegenwart von fein verteilten, leitenden Kontaktsubstanzen, bestehend aus Metallen in

kolloidaler Form, der gleichzeitigen Wirkung von dunklen und Funkenentladungen bei Temperaturen zwischen 50 bis 90°; das entstehende Stickstoffpentoxyd wird durch Wasser oder eine Alkalilauge absorbiert. Die Kontaktsubstanz sollte so fein wie möglich verteilt sein.

Summers (Amer. Pat. 1130940 und 1130941) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxyden aus N und O auf elektrischem Wege.

Darstellung von Nitraten aus Stickstoff durch elektrische Öfen. E. Kilburn Scott [Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 113 (1915)] behandelt diesen Gegenstand im allgemeinen und gibt insbesondere illustrierte Beschreibungen der in unserem Text behandelten Öfen von Birkeland-Eyde (S. 257 ff.), Schönherr, Badische Anilin- und Sodafabrik (S. 263 ff.; nach diesem Verfahren gehen jetzt zu Kristiansand 12 Öfen zu je 450 KW und zu Saaheim 96 Öfen zu je 1000 KW) und Pauling (S. 253 ff.). Er gibt dann eine ausführliche Beschreibung, mit vielen Abbildungen, von seinen eigenen Apparaten für diesen Zweck, die nach ihm wesentliche Vorzüge vor den anderen Systemen haben, indem sie die Elektrizität billiger erzeugen, ferner statt Luft ein Gemenge von gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff durch den Ofen blasen (wodurch das Ausbringen um 20 Proz. vergrößert werde), und durch Erhöhung der Arbeitstemperatur von 3200 auf 4200° (mittels einer Dreiphasen-Bogenflamme) das theoretische Ausbringen von 819 auf 1850 kg pro KW-Jahr bringen, es also um 225 Proz. erhöhen.

v. Koch (D. R.-P. Nr. 276841) läßt die Luft mit dem Lichtbogen zusammen durch eine enge Öffnung in einen Raum austreten, in dem ein Unterdruck aufrechterhalten wird.

Foss (D. R.-P. Nr. 279461) gibt dem Lichtbogen Röhrenform, indem er zwei ringförmige Elektroden senkrecht übereinander anordnet und an der unteren Elektrode die Luft außen tangential, innen parallel der Achse einbläst.

Wielogalski (D. R.-P. Nr. 270758) benutzt Hörnerelektroden, die verlängert und in Kanäle verlegt sind, innerhalb deren der Bogen brennt und die Luft durchstreicht; der Heizraum hat ungefähr U-Form.

Wilmowsky's Engl. Pat. 4723, 4724, 4725, 6136 von 1913 betreffen denselben Gegenstand.

S. 253. Fujiyama (Amer. Pat. 1090391) beschreibt einen Apparat zur Herstellung von Stickstoffverbindungen, bestehend aus einer geschlossenen Kammer, einer drehbaren Trommel in dieser Kammer, welche einen Zwischenraum zu deren Wänden läßt, elektrischen Heizvorrichtungen in diesem Zwischenraum, einer Vorrichtung, das zu verarbeitende Material auf die Trommel zu bringen, einer Entleerungsvorrichtung, die aus der Kammer herausführt und von einem Kühlmantel umgeben sein kann, und einer Vorrichtung, um Stickstoff durch diese Entleerungsvorrichtung und die Trommel dem Material entgegenzuführen.

S. 253. Darstellung von Salpetersäure. Weitere Patente von Pauling sind:

D. R.-P. Nr. 274165.
Engl. Pat. 22322, 1910.
Amer. Pat. 887266, 1031864, 1031865, 1074287.
Franz. Pat. 420803, 420804, 461326.
Österr. Pat. 48815, 48816.
Schweiz. Pat. 53244, 56245.

Nach Chem.-Ztg. 1915, S. 40 wird nach dem Paulingschen Verfahren mit dem Hörnerlichtbogen in Patsch bei Innsbruck, in La Roche de Rame bei Briançon (Frankreich), in Legnano (Italien) gearbeitet; ferner von der Southern Electrochemical Company zu Charlotte, N. C., die solche „Luftsalpetersäure" als chemisch reine, mit einem Gehalte von 64 bis 94 Proz. in den Handel bringt.

S. 260. Norgesalpeter. Pulverisieren von Calciumnitrat. Nach dem Engl. Pat. 468, 1913 der Norsk Hydroelektrisk Kvaelstofaktieselskab läßt man den geschmolzenen Kalksalpeter auf eine gelochte Platte fließen, die in einem Schachte angebracht ist, in der Art, daß die durch obige Behandlung entstehenden Tröpfchen erstarren, ehe sie an den Boden des Schachtes gelangen, was durch Einleiten von kalter Luft befördert wird. Die Luft muß durch vorherige Abkühlung von Feuchtigkeit befreit sein. Das Nitratpulver wird von dem Boden des Schachtes, sobald es ihn erreicht, entfernt.

Mitteilungen über die Herstellung von Salpetersäure, salpetersaurem Ammoniak und Cyanamid durch die Nitrogen Products and Carbide Company, Ltd., werden gemacht in Chem. Trade Journ. **56**, 45 (1915).

Der größere Teil der am Rjukan in Südnorwegen gewonnenen Salpetersäure wird, wie früher, mit Kalk neutralisiert und die gewonnene Calciumnitratlösung eingedampft. Die bei weiterem Erhitzen erhaltene Schmelze wird nach D. R.-P. Nr. 268828 nach dem Abkühlen umgerührt, bis sich eine genügende Menge kleiner Kristalle ausgeschieden hat; der Brei wird auf eine sich drehende, eiserne, von innen gekühlte Trommel gebracht, von der der erstarrende Kalksalpeter in dünnen Schalen abspringt, die nicht zusammenbacken und sich leicht pulvern lassen.

Die Anlage am Rjukan erhält ihre Kraft vom Mjösfluß, der in der Kraftstation Rjukan I 140000 PS liefert; die Station II wird im Jahre 1916 fertig sein und 160000 PS liefern.

Für die Salpeterindustrie sollen auch die Wasserfälle bei Aura (Norwegen) 200000 PS liefern.

Die Fabriken zu Notodden und Saaheim in Norwegen exportierten im Jahre 1912: 51701 t, 1913: 70171 t Norgesalpeter, teils in granulierter, teils in fein gepulverter Form.

S. 262. Zusammensetzung des Norgesalpeters. Nach Busvold (Chem.-Ztg. 1914, S. 799) wird der Norgesalpeter immer auf 13 Proz. N eingestellt, indem man den Stickstoffgehalt durch einen entsprechenden Wassergehalt reguliert. Seine Zusammensetzung ist ungefähr:

$Ca(NO_3)_2$	76,15	Proz.
$Ca(NO_2)_2$	0,05	„
CaO	0,15	„
MgO	0,30	„
$CaCO_3$	0,55	„
$MgCO_3$	0,35	„
Fe_2O_3	0,10	„
Al_2O_3	0,40	„
Unlösliches	0,50	„
H_2O	21,45	„
	100,00	Proz.

S. 263. Ein neues Patent von Birkeland zur Herstellung von Kalksalpeter unter gleichzeitiger Gewinnung von Metallen ist das Norweg. Pat. 24423 (Chem.-Ztg. 1914, S. 499) und das Franz. Pat. 465740.

Weitere Mitteilungen über dieses Verfahren macht E. K. Scott (Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, S. 113 bis 126).

S. 263. Produktion von Norgesalpeter in Norwegen (Chem.-Ztg. 1914, S. 1100).

Jahr	Produktion von Norgesalpeter t	Inländischer Verbrauch von Norgesalpeter t	Einfuhr von Chilesalpeter t
1995	127	5,4	707
1908	15 000	470	1615
1910	18 500	1850	258
1913	73 214	5500	106

Die Salpetersäureindustrie ist gegenwärtig die bedeutendste der norwegischen Großindustrien. Sie ist vorläufig auf die beiden Eydeschen Fabriken zu Rjukan und Notodden beschränkt, doch werden in naher Zukunft die im Ausbau begriffenen großen Wasserfälle bei Aura in Sundalen und an anderen Stellen für die gleiche Industrie verwertet werden, und die norwegische Produktion wird nach obiger Quelle auf 300 000 t im Jahre steigen.

Nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, S. 366 betrug die Erzeugung und der Absatz von Norgesalpeter, in Tonnen von 1000 kg:

	1912	1913	1914 (Jan. bis Okt.)
Erzeugung	—	70 000	65 332
Ausfuhr	51 701	70 171	—
Verbrauch in Norwegen	5 000	(5000)	—

Die neuen Birkeland-Öfen sollen 3000 KW brauchen; der Gehalt der aus den Öfen austretenden Gase an Stickoxyd ist jetzt kleiner als früher, weil die Luftgeschwindigkeit erhöht ist. Die durch Neutralisation mit Kalkstein erhaltene Lösung wird bis auf 13 Proz. Stickstoff eingedampft und dann auf gekühlte, sich langsam drehende Trommeln geleitet, auf denen das Salz erstarrt.

Auf den Rjukanwerken arbeitet neben den Birkeland-Eyde-Öfen eine Reihe Schönherr-Öfen mit 1000 PS.

Flusin (zitiert aus Chem. Ind. 1914, S. 525) gibt folgende (zum Teil unverständliche) Daten für die synthetische Darstellung von Salpeter in Notodden. Kosten der elektrischen Kraft 156 Frcs. pro elektrisches Kilowatt oder Kosten des Kilowattjahres 28,60 Frcs. Chemische Ausgaben 167,50 Frcs. pro installiertes Kilowatt. Produktionskosten pro Tonne Salpetersäure 55 bis 75 Frcs. pro Kilowattjahr. Bei einer Produktion von 500 kg Salpetersäure pro Kilowattjahr 128 bis 152 Frcs. pro Tonne Calciumnitrat, 218 bis 250 Frcs. pro Tonne Salpetersäure; bei einer Produktion von 600 kg Salpetersäure pro Kilowattjahr: 107 bis 126 Frcs. pro Tonne Calciumnitrat, 187 bis 217 Frcs. pro Tonne Salpetersäure. Verkaufspreise 290 Frcs. pro Tonne Calciumnitrat und 300 Frcs. pro Tonne Salpetersäure von 36° Bé (55 Proz.).

Nach P. F. Frankland (Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, S. 310) soll in Notodden Wasserkraft im Betrage von 300000 PS zur Fabrikation von Salpeter nutzbar gemacht werden, woraus man 150000 t Kalksalpeter (mit 15 bis 20 Proz. N) erhalten will.

Konzentrieren von Nitratlösungen in Luftsalpeterfabriken. Wielgolaski (Norw. Pat. 24195). Man gewinnt das Ammoniak wie üblich in Absorptionsapparaten, während die entstehende Säure durch Basen ganz oder teilweise in Nitrit übergeführt wird. Die Nitratlösung dient als Absorptionsflüssigkeit zur Aufnahme neuer Säure, bis sie genügend konzentriert ist.

S. 270. Die Darstellung von chemisch-reinem Stickstoff durch Erhitzen von Stickstoffverbindungen der Alkalimetalle mit Tantalpulver beschreibt das D. R.-P. Nr. 286514 von Siemens u. Halske.

S. 273. Ausführung von Gasreaktionen mittels des elektrischen Flammenbogens. Nach dem D. R.-P. Nr. 265413 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird zur Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff in die Reaktionszone ein an Sauerstoff und Stickstoff reiches Gasgemisch oder reiner Sauerstoff und außerhalb derselben atmosphärische Luft eingeführt. Man benutzt einen langen, in einem Rohre brennenden, stabilen Lichtbogen, in welchem die Reaktionsgase im wesentlichen in der Richtung der Längsachse eingeleitet werden, während die äußeren Gase wirbelartig an der äußeren Rohrwandung entlang geführt werden.

Das im Text erwähnte Amer. Pat. 1029528 ist nicht von Rosch, sondern von Bosch, Keller und der Badischen Anilin- und Sodafabrik entnommen.

Nach dem D. R.-P. Nr. 220539 und 223026 der Badischen soll man Nitrite oder Gemenge von Nitriten und Nitraten, wie man sie bei den Verfahren zur Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs erhält, mit Salpetersäure behandeln, die entweichenden salpetrigen Dämpfe mit so viel Sauerstoff mischen, daß das Verhältnis des Gesamtsauerstoffs zu dem gebundenen möglichst gleich 5 : 2 ist und die Gase in Wasser absorbieren, wobei man konzentrierte Salpetersäure erhalten kann. Die Engl. Pat. sind 11274 und 30502, 1909; das Franz. Pat. 411674.

Nach Chem. Trade Journ. **56**, 575 (1915) wird auf den Braunkohlenwerken zu Golpa-Tessinitz bei Bitterfeld eine Fabrik zur Herstellung von Salpetersäure aus Luftstickstoff nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik errichtet, die schließlich 1000 Millionen Kilowattstunden ausnutzen und den gesamten deutschen Bedarf für Explosiv- und Düngestoffe decken soll.

S. 277. Moscicki (Amer. Pat. 1097870) beschreibt Abänderungen seines im Text erwähnten Apparates zur Absorption der bei der elektrischen Oxydation des Luftstickstoffs erhaltenen Stickstoffoxyde.

S. 277. Schloesing's Engl. Pat. ist Nr. 22119 von 1913.

S. 278. Behandlung der bei der Oxydation von Luftstickstoff entstehenden, mit anderen Gasen verdünnten Stickstoffoxyde. Die Badische Anilin- und Sodafabrik absorbiert diese Gase durch Zink-

oxyd und treibt sie daraus durch Erhitzen als reines Stickstoffperoxyd aus, das man zu einer Flüssigkeit verdichten und in eisernen Gefäßen versenden kann.

S. 280. Salpetersäure aus Ammoniak. Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim (Franz. Pat. 492567) treibt das Gemisch von Luft und Ammoniak durch den Katalyten unter höherem als dem atmosphärischen Druck, wozu z. B. eine hinter dem Katalyten angebrachte gelochte Scheibe dienen kann.

In der Chem.-Ztg. vom 15. August 1914, S. 1015 und 1016 diskutieren Uhde und Dieffenbach die Kosten der Darstellung von Salpetersänre durch Oxydation von Ammoniak.

Herstellung von Ammonnitrat. Donath (Chem. Ind. 1914, S. 513) bespricht die Vorschläge von Dieffenbach (ebend., S. 265), wonach man statt das Ammoniak in Ammonsulfat überzuführen, wobei die Schwefelsäure ein toter Ballast ist, es in Ammonnitrat überführen soll, wie es die Nitrogen Products and Carbide Company beabsichtigt, die in ihrem Werke bei Odda mittels durch Wasserkraft erzeugte Elektrizität Kalkstickstoff herstellt und durch Ausbau der unweit Bergen gelegenen Aurawasserfälle weitere 200000 PS dafür nutzbar machen will. Die Umwandlung des Ammoniaks soll nach dem Ostwald-Verfahren (S. 283 f.) stattfinden, welches von der obigen Firma bereits in großem Maßstabe ausgeführt worden ist. Donath erwähnt, daß schon Frenzel im Jahre 1910 in einer Broschüre: „Die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs“ und Dafert in Österr. Chem.-Ztg. 1912, S. 56 die Zweckmäßigkeit der Kombination der Luftsalpetererzeugung mit der Kalkstickstofffabrikation betont haben, und daß Dieffenbach diese Kombination auch vom wirtschaftlichen Standpunkte als rationell erwiesen habe. Nach Perlick („Die Luftstickstoffindustrie usw.“, schon im Text S. 239 erwähnt) verkauften die norwegischen Salpeterwerke das Ammonnitrat, das sie aus Kalkstickstoff herstellen, loco Hamburg Ende 1911 zu 48 ℳ, in Berlin 1912 zu 50 bis 60 ℳ pro Kilogramm. Weitere Verbilligungen wurden durch Kombination der Systeme Frank-Caro (vgl. S. 284) und Birkeland-Eyde (S. 257 ff.) erwartet. Im Juli 1912 wurde für die Kombination des Verfahrens von Serpek zur Gewinnung von Ammoniak mit dem Birkeland-Eyde-Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure aus Luftstickstoff eine große Fabrik projektiert.

S. 282. Elektrolytische Oxydation von Ammoniak. Moldenhauer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, I, S. 334) berichtet über die von Wehrheim angestellten Versuche über die katalytische Verbrennung von Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure und Cyan zu Stickoxyd.

Nach Traube und Biltz (Ber. 1904, S. 3130) entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Ammoniak in alkalischer Lösung in Gegenwart von löslichen Kupfersalzen salpetrige Säure und Salpetersäure.

Nach Scagliarini (Gaz. chim. ital. **43**, I, 30; Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 1263) wird bei der anodischen Oxydation des Ammoniaks in saurer Lösung in Gegenwart von Silbersalzen nur Salpetersäure erhalten. Nach weiteren Versuchen desselben (Gaz. chim. ital. **44**, I, 543; Chem. Zentralbl. 1914, II, S. 1024) entsteht in alkalischer Lösung auch salpetrige Säure. Die Gegenwart von Ammoniak in größerer Konzentration hemmt die katalytische Oxydation zu salpetriger Säure; bei Verwendung von 3proz. Ammoniak ist die Aus-

beute an Salpetersäure beträchtlich höher als wie 29proz. Freies Alkali in starker Konzentration bewirkt ausschließlich Reaktion im Sinne des Schemas: $NH_3 \rightarrow HNO_2$, während bei geringerer Konzentration auch die Reaktion $NH_3 \rightarrow HNO_2 \rightarrow HNO_3$ vor sich geht [wie es Erich Müller und Spitzer (Ber. 1905, S. 778 und 1188) in Gegenwart von Kupfersalzen beobachtet hatten]. Die Ausbeute an salpetriger Säure steigt mit der Temperatur, erreicht bei 52° ein Maximum und fällt bei 78° wieder auf etwa ein Viertel. Was den Einfluß der Konzentration des Katalysators betrifft, so nimmt bis zur Konzentration auf 1,5 g Silbersulfat auch die Menge der entstehenden salpetrigen Säure zu, aber Konzentrationen über 1,5 g Silbersulfat üben keinen Einfluß mehr aus.

S. 285. Darstellung von Salpetersäure (neben Schwefelsäure) aus Ammoniak. C. C. Meigs (Amer. Pat. Nr. 1120960) verbrennt Schwefel oder ein sulfidhaltiges Erz, wodurch ein Gemenge von SO_2 und N entsteht, verbindet den N mit H durch den elektrischen Strom zu NH_3, oxydiert das NH_3 in wässeriger Lösung zu verdünnter Salpetersäure, und das SO_2 durch Ozon zu SO_3, führt das SO_3 in die verdünnte Salpetersäure ein, um konzentrierte Salpetersäure neben verdünnter Schwefelsäure zu erhalten, und trennt diese beiden Säuren durch Destillation.

S. 285. Für die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffoxyden auf katalytischem Wege hat die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft das D. R.-P. Nr. 286991 erhalten, wonach die Zuführungsleitungen für das Ammoniak und die Luft zwangsläufig miteinander verbunden werden.

S. 285. Darstellung von Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen aus Ammoniak und Luft mittels einer Kontaktsubstanz. Nach Karl Kaiser, D. R.-P. Nr. 271517, soll man die Luft für sich allein in einem Schlangenrohr so hoch erhitzen, daß nach dem Zumischen des Ammoniaks etwa 500 mm vor Eintritt in den Kontaktstoff (feinmaschiges Platinnetz) das Gasgemisch aus dem Kontaktstoff mit einer Temperatur von 300 bis 400° austritt. Hierdurch wird alles Ammoniak oxydiert, ohne Zusetzung zu Stickstoff, mit nahezu theoretischer Ausbeute an Stickstoff- Sauerstoffverbindungen und bei sehr hoher Geschwindigkeit des Gasstromes.

Lymn (Engl. Pat. 1851, 1913; Franz. Pat. 467592) erhält Ammoniumnitrat oder Nitrit durch Oxydation des Ammoniaks in Generatorgas und dgl. mittels Stickstoffoxyden.

Die amerikanischen Patente für das im Text erwähnte Verfahren der Farbwerke Höchst sind von Rohmer als Nr. 1096392 und 1096393 entnommen worden.

Der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion, Außig (D. R.-P. Nr. 276720; Österr. Pat. 9437, 1913) beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Oxydation von aus Kalkstickstoff gewonnenem Ammoniak mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen, wobei die ammoniakhaltigen Gase mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden vorbehandelt, und dadurch die aus dem Kalkstickstoff herrührenden Verunreinigungen (Siliciumwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Acetylen) unschädlich gemacht werden, die sonst die Kontaktsubstanz (Platin) mit einer hauptsächlich aus SiO_2 bestehenden Schicht überziehen und bald unwirksam machen.

Ein D. R.-P. Nr. 280499 der Badischen Anilin- und Sodafabrik enthält weitere Mitteilungen über die Darstellung von Stickstoffoxyden aus Ammoniak in Gegenwart von Katalysatoren. Sofern die Leitungen und Apparate aus einem Material bestehen, welches staubförmige Teilchen an die Gase abgibt, soll man diese vor dem Zutritt zu dem Katalysator einer Reinigung unterwerfen, oder die bereits gereinigten Gase vor dem Eintritt in den Katalysator nur mit solchen Metallen in Berührung bringen, welche keine staubförmigen Verunreinigungen an sie abgeben, wie es Eisen und Kupfer merkwürdigerweise tun, wodurch die Kontaktwirkung des Platins rasch beeinträchtigt wird. Nickel oder hochwertige Nickellegierungen verunreinigen den Gasstrom nicht. Das Amer. Pat. ist 1094182; Franz. Pat. 464237 und 464285.

S. 285. Das deutsche Patent der Farbwerke Höchst ist Nr. 286751.

S. 286. Nach dem D. R.-P. Nr. 283824 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird die katalytische Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyden durch Metalle der Eisengruppe wesentlich verbessert, wenn man diesen Metallen Wismut oder Verbindungen desselben zusetzt, auch können Bindemittel zugegen sein, doch soll man die Anwesenheit von Metalloidverbindungen, wie Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure usw., die in größeren Mengen schädlich wirken können, vermeiden. Die Kontaktmassen werden am besten in ziemlich tiefen Schichten von einzelnen Stückchen angewendet. Nach dem D. R.-P. Nr. 284815 werden diese am besten vorher erhitzt, um ein Zusammensintern in dem Apparate und die dadurch erfolgende Entstehung unregelmäßiger Lücken zu vermeiden. Man kann die Stückchen entweder im dichten oder im porösen Zustande verwenden; im ersteren Zustande erhält man sie durch Zerbrechen der geschmolzenen Oxyde. Man kann ihnen gasdurchlässige Substanzen beimengen.

Die Hydroxyde von Eisen, Mangan, Chrom, Uran usw. kann man aus den Lösungen der Nitrate oder Sulfate durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat niederschlagen Die Niederschläge werden ausgewaschen, entwässert und in Formen gepreßt; oder man trocknet einen Teil der gewaschenen Hydroxyde bei etwa 250°, vermischt sie mit dem anderen, feuchten Teile und preßt sie zu Zylinder-, Würfel-, Kugelform u. dgl. Die gesamten Stücke werden vor der Verwendung auf 500 bis 700° erhitzt.

Nach dem D. R.-P. Nr. 287009 derselben Firma verwendet man als Katalysatoren Eisen oder Wismut, gemischt mit seltenen Erden.

Nach der österreichischen Patentanmeldung A 4644—14 des Vereins chemischer Fabriken zu Mannheim bewirkt man die Oxydation von Ammoniak mittels Luft bei Gegenwart von Katalysatoren. Man zwingt das durch den Katalysator zu schickende Ammoniak-Luftgemisch auf seinem Wege einen Widerstand zu überwinden, und zwar in der Weise, daß das Gas hinter dem Katalysator noch einen höheren Druck als Atmosphärendruck besitzt.

Die Soc. Générale des Nitrures (Franz. Pat. 473618) läßt ein Gemisch von Ammoniak und Luft über eine erhitzte Kontaktsubstanz streichen und bringt es sofort darauf in Berührung mit einem Gasstrome, z. B. von Luft, Sauerstoff oder Stickstoff.

S. 288. Säurefeste Transportgefäße stellt R. Jordan (D. R.-P. Nr. 280863, 1913) mit einem heiß aufzutragenden Überzuge aus Pech, Asphalt-

zement u. dgl. in folgender Weise her. Der Überzug für das aus Glas, Ton u. dgl. hergestellte Gefäß besteht aus drei nacheinander aufgetragenen, infolge Verschmelzung ineinander übergehenden Schichten, von denen die innerste ein Gemisch von bituminösen und fasrigen Stoffen, und die mittlere eine federnde Lage von Stoffen, wie Wolle, Torf u. dgl. bildet, während die äußerste bituminöse Schicht durch Sand oder Kies verstärkt wird. Von außen kommende Stöße werden durch die mittlere fest verschmolzene federnde Schicht so gedämpft, daß sie den Glaskern nicht erreichen. Dabei ist die mittlere Schicht durch die sie nach allen Seiten hin umgebenden und sie auch teilweise durchdringenden säurefesten Schichten vor jedem zerstörenden Einfluß geschützt.

S. 289. Pumpen von Salpetersäure. Haughton's Patent Metallic Packing Co., 30 St. Mary-at-Hill, London, liefert für die Hebung von Salpetersäure Zentrifugalpumpen aus einem der Säure vollständig widerstehenden Eisen, das sie als „Ironac" bezeichnet (s. oben S. 1170).

S. 291. Statistisches über Salpetersäurefabrikation. Nach dem 50. Annual Report on Alkali etc. Works to the Chief Inspector, 1914, S. 5 und 142 bestanden in England und Irland im Jahre 1913 72, in Schottland 5 Salpetersäurefabriken.

In Schweden wurden im Jahre 1912 2889 t Salpetersäure hergestellt.

S. 300. Verhalten der Lösungen von Schwefeldioxyd. Förster (Arb. d. kaiserl. Gesundheitsamtes 1914, S. 468 ff.; Chem.-Ztg. 1915, I, S. 447) untersuchte die Haltbarkeit wässeriger Lösungen von Schwefeldioxyd.

S. 306. Nachweis von sehr kleinen Mengen von Schwefeldioxyd in Gasen. Seidell und Meserve (J. Ind. Eng. Chem. 1914, S. 298) bewirken dies wie folgt. $2^1/_2$ l des Gases werden durch direkte Titration mit $N/_{1000}$ Jodlösung untersucht. Man bringt in die das Gas enthaltende Flasche 5 ccm Stärkelösung und läßt diese durch Rotation der Flasche deren Wandung vollständig befeuchten; dann läßt man die $N/_{1000}$ Jodlösung bis zum Auftreten einer Blaufärbung einlaufen. Bei Mengen von SO_2, die 4 bis 40 Teile auf 1 Million Teile Gas betragen, tritt die Färbung ein, wenn 70 bis 80 Proz. des SO_2 gesättigt sind. Man multipliziert daher das durch die Filtration erhaltene Resultat mit 1.3.

Denigès (Bull. soc. pharm. Bordeaux, **54**, 145) verwendet zu diesem Zwecke eine Lösung von Mercurisulfat, in die ein Glasstab eingetaucht wird, den man der zu prüfenden Luft aussetzt. Bei Gegenwart von SO_2 bilden sich charakteristische Kristalle von Mercurosulfat.

S. 306. Titrierung von freier schwefliger Säure. A. Sander (Chem.-Ztg. 1914, S. 1057) hat versucht, schweflige Säure mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge unter Verwendung sowohl von Methylorange wie von Phenolphtalein als Indikator zu titrieren und hat gefunden, daß die mit Methylorange erhaltenen Werte mit den auf jodometrischem Wege ermittelten gut übereinstimmten; Phenolphtalein erwies sich als wenig geeignet.

Da auch mit Methylorange der Farbenumschlag mit SO_2 nicht so scharf ist wie bei anderen Säuren, so wurde versucht, die SO_2 zu oxydieren. Dies gelingt schnell und vollständig durch vollkommen neutrales Wasserstoffsuperoxyd, und die hierbei entstehende Schwefelsäure läßt sich dann äußerst genau bestimmen.

S. 307. Bestimmung von schwefliger Säure. Die im Text erwähnte Arbeit von Kedesdy wird kritisiert von Sander (Chem.-Ztg. 1914, S. 1059). Die mit Methylorange erhaltenen Werte stimmen mit den jodometrischen gut überein, dagegen erwies sich das Phenolnaphthalein als wenig geeignet. Auch bei Methylorange ist der Farbenumschlag bei SO_2 nicht so scharf wie bei anderen Säuren. Die Oxydation mit völlig neutralem Wasserstoffsuperoxyd verläuft rasch und vollständig; die entstandene Schwefelsäure läßt sich dann mit äußerster Genauigkeit bestimmen. Versuche, die SO_2 durch Kochen mit Sublimatlösung zu oxydieren, gelangen nur bei sehr verdünnten Lösungen ohne Verlust, infolge der Bildung eines Doppelsalzes von Natriumbisulfat und Quecksilberchlorid unter Abspaltung von HCl. Sander empfiehlt diese Methode neuerdings in Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, S. 10. Als „eine wenig bekannte Bestimmungsmethode für den SO_2-Gehalt der Schwefelgase" empfiehlt Lüders (Chem. Zentralbl. 1914, **2**, 432) den im Texte S. 308 erwähnten Gasprüfer nach Reich-Lunge.

Jamieson (Amer. Journ. Sci. **38**, 166) titriert die schweflige Säure nach der Methode von Andrews mit Kaliumjodat in Anwesenheit von Salzsäure und ein wenig Chloroform.

S. 319. Schwefelsäure-Monohydrat. Moles (Anal. Fis. Quim. 1915, **13**, 134) untersucht den Einfluß von Selen und Tellur auf den Gefrierpunkt des Schwefelsäuremonohydrats. Die Leitfähigkeit desselben wird durch Auflösung von Selen darin nicht verändert.

S. 398. Nachweis von Selen in Schwefelsäure. Denigès (Ann. chim. analytique 1915, **25**, 57 und 59) weist Selen dadurch nach, daß er die Substanz mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure kocht, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und eine salpetersäurehaltige Lösung von Mercuronitrat zusetzt, die einen charakteristischen Niederschlag von Mercuroselenit gibt. Bei sehr kleinen Spuren kann man die Reaktion auf einem Mikroskopglas ausführen.

S. 409. Bestimmung von Arsen, Eisen und Quecksilber in der Schwefelsäure. Nissenson (Chem.-Ztg. 1914, S. 1097) bestimmt in Schwefelsäure das Arsen, Eisen und Quecksilber in ein und derselben Probe. Man erhitze die Säure auf dem Sandbade bis zur Verjagung der vorhandenen salpetrigen Säure, verdünnt mit 3 Vol. Wasser, gießt das Gemisch auf in einem Gasentwickelungskolben enthaltenes eisenfreies Zink, filtriert nach $1^1/_2$ Stunden den Metallschwamm ab, wäscht ihn aus und bestimmt in dem Filtrat das Eisen durch Titrieren mit Permanganat. Der Rückstand wird getrocknet, mit Ätzkalk gemischt und in einem Porzellantiegel erhitzt, der mit einem tarierten, mit Wasser gefüllten Deckel aus Feingold bedeckt ist (Eschkas Probe). Hier wird das Quecksilber von dem Gold zurückgehalten und durch Erhitzen verflüchtigt. Das Arsen wird in der Vorlage des Gaskolbens durch Bromlösung absorbiert und nach Austreibung des Broms durch Kaliumbromatlösung mit Indigo als Indikator titriert.

S. 426. Bestimmung der salpetrigen Säure. Nach Busvold (Chem.-Ztg. 1915, S. 214) gibt die Lungesche Permanganatmethode bisweilen falsche Resultate. Dies liegt nicht an der Methode, sondern daran, daß die verwendete Permanganatlösung äußerst fein verteilte Mangandioxyd-

teilchen suspendiert enthalten kann. Busvold wendet daher zur Kontrolle seine in Chem.-Ztg. 1914, S. 28 beschriebene gewichtsanalytische Silberbromatmethode an.

S. 428. Nachweis und Bestimmung von salpetriger Säure in damit verunreinigenden Wässern (L. W. Winkler, Zeitschr. f. Nahr.- und Genußm. **29**, 10; Chem.-Zentralbl. 1915, I, S. 503). Er benutzt die bekannte Ausscheidung von Jod durch salpetrige Säure enthaltende Lösungen. Sein für verunreinigte Wässer ausgearbeitetes Verfahren ist nicht für technische Zwecke bestimmt.

S. 453. Mechanische Verbrennung von Rohschwefel. Der rotierende Schwefelbrenner von Tromblee und Paull (geliefert von den Glens Falls Machine Works, Glens Falls, New York) wird in Anzeigen der technischen Zeitschriften als einer der besten für diesen Zweck empfohlen. Er liefert Gas bis zu 18 Proz. SO_2, erfordert nur wenig Raum und braucht weniger als 20 Minuten zum Ingangsetzen oder Einhalten der Operation. Für jeden gelieferten Ofen wird Garantie geleistet.

S. 454. Ofen zur Verbrennung von Schwefel. R. Freih. von Walther und Chemische Industrie und Handelsgesellschaft m. b. H. in Dresden führen die Verbrennungsluft von oben auf die gesamte Fläche der Brennzone gleichmäßig verteilt ein und unmittelbar von der gesamten Fläche nach oben wieder ab, daß eine vollkommene Verbrennung und Oxydation des Schwefels ohne Beimischung von Flugschwefel erzielt wird.

S. 476. Verschmelzen von Kupfererzen unter Gewinnung von Schwefelsäure. Offerhaus [Metall u. Erz **10**, 863 (1914); Ausz. in Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 442 (1914)] beschreibt das „Pyritverfahren" zum Verschmelzen von Kupfererzen in Schachtöfen, wobei FeS, oder ein Gemisch von diesem mit Koks, als Brennstoff dient; im letzteren Falle wird es als „Semipyritverfahren" bezeichnet. In der Hütte zu Copperhill ist ein Teil der Öfen mit einer Schwefelsäureanlage verbunden, die aus 24 großen und 80 kleinen Kammern besteht, hinter denen 11 Gay-Lussac-Türme kommen, und worin täglich 600 t Schwefelsäure von 60° Bé erzeugt wird.

Carmichael (Amer. Pat. 1124696) erhitzt das Erz zunächst in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre auf 500 bis 700°, um das Ferrosulfat zu zersetzen, und läßt dann Luft hinzu, wodurch das Eisen in Sesquioxyd, das Kupfer in $CuSO_4$ übergeht und SO_2 frei wird.

S. 476. Buddeus (D. R.-P. Nr. 285888) beschreibt einen Schachtofen für Röstung von Schwefelkies.

S. 497. Rösten von gepulverten Sulfiderzen. Aus dem während des Druckes herausgekommenen D. R.-P. Nr. 277895 von Gröndal, das im Texte nur kurz erwähnt ist, sei folgendes nachgetragen. Der Erfinder beschreibt einen Ofen zur Ausführung des Verfahrens, bestehend aus einem Tunnel, der mit längs des Ofens in den Wänden angeordneten Kanälen versehen ist, welche einerseits mit einer Luftzuführung beim Auslaßende des Ofens, und andererseits auf mehreren Stellen mit dem Inneren des Ofens durch regelbare Öffnungen und gegebenenfalls mit anderen, im Mauerwerk des Ofens angeordneten Kanälen in Verbindung stehen, die in der Nähe des Auslaßendes des Ofens mit einer Gasfeuerung verbunden sind und entweder in

einen Schornstein oder in den Ofen selbst münden. — Die porösen Briketts bieten eine ebenso große Angriffsfläche wie das feinzerteilte Erz dar und die Gase können sie ohne Schwierigkeit durchdringen. Eine Staubbildung findet selbstverständlich nicht statt, was ein großer Vorzug nicht nur gegenüber den gewöhnlichen Schliechrosten, sondern auch gegenüber dem Stückerzrösten ist; Staubkammern sind hier ganz entbehrlich. Ein erheblicher Vorzug liegt in der Form, in der die Abbrände erhalten werden. Im Falle von Pyrit können die Abbrände ohne weiteres zur Eisenherstellung benutzt werden. Im Falle, daß die Briketts beim Transport zur Hütte unsanft behandelt worden sind, oder wenn man absolut schwefelfreie Abbrände erhalten will, kann man die Abbrandbriketts noch einer weiteren Behandlung in einem gewöhnlichen Brikettofen unterwerfen.

S. 509. Rösten von Feinerzen. Buddeus (Amer. Pat. 1 079 897) bewirkt die chlorierende Röstung oder das Abrösten von Feinerz mit weniger als 30,Proz. Schwefel ohne äußere Wärmezufuhr in Schachtöfen mit porösem Boden durch den die Röstluft eingeblasen wird.

S. 515. Herreshoff-Ofen für Feinkies. Albrecht (Chem.-Ztg. 1914, S. 816) hat die besten Resultate mit Herreshoff-Öfen erreicht, bei denen auch die vierte und fünfte Etage Berechtigung haben, was von anderer Seite bestritten worden ist.

Ein neues Patent der Nichols Chemical Company, New York (D. R.-P. Nr. 276 570), beschreibt einen Röstofen mit innen gekühlten Rührarmen an einer senkrecht umlaufenden Hohlwelle und gegen die Ofenhitze geschützten Anschlußverbindungen für die umlaufenden Ofenteile [Zeitschr. f. angew. Chem. **1**, 177 (1915)].

S. 525. Mechanische Feinkiesröstöfen. Truchot [Rev. gén. chim. pure appl. **17**, 169 (1914)] berichtet sehr günstig über die mechanischen Kiesöfen der Erzröstgesellschaft Cöln (S. 525) Type N, die eine billigere und wirksamere Form von Röstöfen als die ursprünglichen Öfen von Kaufmann (S. 525) sind. Sie sollen gegenüber diesen 28 Proz. an Rauminhalt und 50 Proz. an Kraft ersparen und dabei 10 Proz. mehr Arbeit tun. Bei diesem Typ werden die rotierende Achse und die Rührarme durch Luft mittels eines Ventilators gekühlt. Das Röstgut gleitet über seitlich geneigte Gußeisenplatten von Etage zu Etage, wodurch die Staubentwickelung wesentlich eingeschränkt wird. Die Zähne an den Rührarmen sind auswechselbar.

S. 527. Der mechanische Röstofen von U. Wedge hat sich nach L. D. Anderson [Eng. Min. Journ. **98**, 51 (1914)] für die Abröstung von Bleistein in Medvall (Utah) ausgezeichnet bewährt. Nach demselben (a. a. O., S. 258) konnte man Bleistein in verschiedenen amerikanischen Hütten mittels dieses Ofens gut abrösten, ebenso Kupferstein von 22 Proz. S auf 5 Proz. S herab.

Weitere amerikanische Patente dafür sind Nr. 1 123 965 und 1 123 966.

S. 532. Mechanischer Erzröstofen von Spinzig und Hommel. Das französische Patent für diesen Ofen ist Nr. 460 127 vom 3. Juli 1913, mit einem Zusatze vom 7. April 1914.

S. 533. Mechanische Röstöfen. Einen drehbaren Muffelröstofen mit elliptischem Querschnitt des Röstraumes beschreibt das D. R.-P. Nr. 280 428 der Bunzlauer Werke Lengersdorf u. Co.

Einen horizontalen mechanischen Röstofen beschreibt Sarrasin im Engl. Pat. 26915 von 1913.

Die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Wilhelm Grillo und Wilhelm Schefczik in Hamborn beschreiben einen hydraulischen Antrieb für mechanische Pendelrührwerke von Röstöfen (D. R.-P. Nr. 280429), und eine Vorrichtung zur gleichmäßigen ununterbrochenen Beschickung, hauptsächlich für Blenderöstöfen (D. R.-P. Nr. 280427).

S. 533. Bousse (D. R.-P. Nr. 280523) beschreibt einen mechanischen Röstofen mit durchgehenden gekühlten Rührarmen. Zwecks genauer Regelung des Umlaufs der Kühlluft und der Temperatur im Ofen sind an den Rührarmen steuerbare Verschlüsse und im Lager der Rührarme in der Rührwelle einstellbare Kegelverschlüsse angebracht. Das Lager der Rührarme besitzt in der Rührwelle und die Rührarme besitzen an der Lagerstelle keilförmigen Querschnitt.

Düron hat für den im Text nach der Patentanmeldung beschriebenen Ofen das D. R.-P. Nr. 275751 erhalten. Eine neue Anmeldung von ihm ist D Nr. 28657.

John G. Jones (D. R.-P. Nr. 263393; Amer. Pat. 1097177) beschreibt einen Apparat zur Herstellung von Schwefeldioxyd, bestehend aus einem drehbaren Herd mit einem durchlochten Ende, einem offenen, röhrenförmigen Kanal, der sich von einem vom durchlochten Ende wenig entfernten Raume zum Teil durch den letzteren erstreckt, strahlenförmigen Zwischenwänden zwischen diesem Teile und der inneren Oberfläche des Herdes, welche diesen in eine Reihe von Räumen teilen, einer zweiten Reihe von strahlenförmigen Zwischenwänden, die an dem Einlaßende des Herdes und in einem gewissen Abstande vom inneren Ende des Kanales und den erstgenannten Zwischenwänden vorgesehen sind, und die eine Verbrennungskammer bilden, wenn durch den Kanal brennbares Gas für die Vorwärmung des Herdes eingeführt wird.

In „Chemische Apparatur“ 1915, S. 95 und 105 f. ist der auf S. 533 erwähnte „Bracq-Moritz-Ofen“ zum Rösten von Schwefelkies eingehend beschrieben. (NB. Der Name ist Bracq, nicht Bragg, wie im Texte Zeile 12 von unten irrig gesetzt ist. Auf Zeile 5 von unten kommt dann der Name Bracq vor; die dort erwähnten Patente sind jedenfalls für dieselbe Erfindung, wie das in der deutschen Patentanmeldung auf Zeile 12 von unten erwähnte.) Nach Chem.-Ztg. 1914, S. 816 sind von diesen Öfen in den letzten vier Jahren 40 Stück erbaut worden.

S. 533. Ein mechanischer Feinkiesofen von dem Typ der übereinandergestellten Kammern mit Rührwerk wird beschrieben in Herzigs Amer. Pat. 1108906.

Weitere mechanische Feinkiesöfen beschreiben:

Harris (Engl. Pat. 21897, 1913).

Stout (Engl. Pat. 15643, 1914).

Zavelberg (Amer. Pat. 1107006; das Franz. Pat. 468685 ist schon im Text erwähnt; D. R.-P. Nr. 284607).

Nichols Copper Co. (D. R.-P. Nr. 276570, 284586).

Timm (Österr. Pat.-Anm. 9226, 1913.

Ernest (Österr. Pat.-Anm. 2496).

Dohet (Österr. Pat. 67 180).

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft (D. R.-P.-Anm. M Nr. 50 050).

Spinzig und Hommel (Österr. Pat. 67 690).

S. 534. Die Société Battaille und Piperaut haben für ihre Abänderung des Malétra-Ofens das Amer. Pat. 1 089 304 erhalten.

S. 534. Entwickelung der Herstellung von Schwefelsäure beim Abrösten von Zinkblende. Nach der Berg- u. Hüttenmänn. Rundschau 1915, S. 25 war die Herstellung von Schwefelsäure, die im Jahre 1900 nur 0,8 t für die Tonne Rohzink betrug, im Berichtsjahre auf mehr als das 16fache gestiegen.

S. 534. Beschickung der Röstöfen. Das D. R.-P. Nr. 280 430 von Zetsche beschreibt eine Präzisionsvorrichtung für diesen Zweck.

Röstöfen mit mechanischer Krählung beschreiben:

Zavelberg, D. R.-P. Nr. 284 607.

Nichols Copper Co., D. R.-P. Nr. 284 586.

Selas, Akt.-Ges., D. R.-P. Nr. 285 913.

E. W. Kauffmann (jetzt in Bad Kreuznach) ersucht mich anzuführen, daß er im Jahre 1901 den ersten Entwurf von mechanischen Röstöfen mit fünf und drei Etagen in Höchst gemacht habe, zu einer Zeit, wo die Herreshoff-Öfen auf dem Kontinent noch nicht eingeführt waren.

S. 540. Rösten von Zinkblende. Buddeus hat für die im Texte erwähnten Verfahren zur Herstellung von Briketts aus Zinkblende behufs ihrer Röstung die Amer. Pat. 1 079 897 und 1 121 226 erhalten. Die Röstung erfolgt ohne Brennstoff auf beweglichen Rosten.

Queneau (Franz. Pat. 445 233; Amer. Pat. 1 132 684) beschreibt einen Ofen zur Röstung von zinkhaltigen Erzen.

S. 542. Mechanische Blenderöstöfen. Der neue mechanische Röstofen von Spirlet (Eng. Min. Journ. **98**, 617; Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, Ref., S. 143) besteht aus drei kreisförmigen, um eine zentrale Achse drehbaren Herden und einem darunter befindlichen fixen Herde. Er röstet in 24 Stunden 5000 kg Blende ab, mit einem Kraftverbrauche von weniger als 1 PS und einem Brennstoffaufwand von weniger als 10 Proz. des Erzgewichtes. Das Röstgas enthält 5 bis 7 Proz. SO_2. Australische Blenden können bis zu 1 Proz., algerische bis unter 2 Proz. Schwefel im Abbrand abgeröstet werden. Der Spirlet-Ofen steht im Betriebe auf den Werken der Vieille Montagne Co., in Overpelt und Engis in Belgien und in Stolberg; im Bau ist ein solcher in West-Virginia auf einem Werke der Grasselli Chemical Co. Im Vergleich zu dem in den Vereinigten Staaten weit verbreiteten Hegeler-Ofen (S. 544) bietet er mit Bezug auf die Anschaffungskosten auf die Einheit der Leistung keinen Vorteil, wohl aber hinsichtlich der Arbeitskosten.

In Eng. Min. Journ. **99**, 420 (1915) sind die verschiedenen, in Amerika verwendeten Typen von Zinkblenderöstöfen zusammengestellt. Für Schwefelsäuregewinnung wird ausschließlich der Ofen von Hegeler (S. 544) verwendet, der seit seiner im Jahre 1882 erfolgten Einführung nur wenig abgeändert worden ist.

Ein mechanischer Blenderöstofen wird in dem D. R.-P. Nr. 280429; Franz. Pat. 473 310 der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Grillo und Schefczik beschrieben.

S. 549. Vergleichung verschiedener Röstöfen für schwefelarme Erze. W. W. Norton [Eng. and. Min. Journ. **98**, 299 (1914)] vergleicht die Leistungen verschiedener Arten von Röstöfen, die auf der Murrayhütte der American Smelting and Refining Co. nebeneinander arbeiten, nämlich die Öfen von Huntington und Heberlein (S. 558), von Dwight und Lloyd (S. 558), von Godfrey und von Wedge (S. 525). Die letzteren beiden Systeme verarbeiten besonders schwefelreiches Material (25 bis 35 Proz. S), die Dwight-Lloyd-Öfen Material mit 15 bis 18 Proz. S, was die beiden letztgenannten Öfen nicht können. Für die Dwight-Lloyd- und die Huntington-Heberlein-Öfen muß man also vorrösten oder den Schwefelgehalt durch Zumischung herunterdrücken; diese Öfen sind also Fertigröster, die beiden anderen Vorröster. Die Dwight-Lloyd-Anlage röstet täglich 220 t von 15 bis 16 Proz. S auf 4 Proz., die Huntington-Heberlein-Anlage 400 t von 17 bis 18 Proz. auf 5 Proz. herab. Die Röstkosten sind bei letzterer um 12 bis 20 ₰ niedriger, die Einrichtungskosten dagegen höher. Bei der ersteren war 0,93 Proz. Blei in der Schlacke und 14,96 Proz. im Stein, bei der zweiten 0,63 Proz. Pb in der Schlacke, 10,7 Proz. im Stein. In bezug auf die physikalische Beschaffenheit ist das Huntington-Heberlein-Produkt überlegen.

S. 549. Aufbereitung von Zinkblende. J. W. Emerson (Amer. Pat. 1 126 965) trennt Blende von den Verunreinigungen dadurch, daß er das Erzpulver in dünner Schicht in und durch ein Bad führt, welches auf die Blende gerade so weit unter Gasentwickelung einwirkt, daß die Blendeteilchen durch das anhaftende Gas ein wenig über die Oberfläche der Schicht gehoben werden und von der darunterliegenden Masse durch ein rotierendes Becherwerk mechanisch entfernt werden können. Das zu diesem Zwecke dienende Bad kann eine 10proz. wässerige Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure sein, oder es kann eine Lösung von Kochsalz oder Natriumsulfat sein, in der durch geeignete unlösliche Elektroden Säure oder Chlor frei gemacht wird, welche die Blende genügend angreifen, um auf dem oben erwähnten Wege ihre mechanische Trennung von den anderen festen Teilchen zu bewirken.

S. 549. Rösten von Zinkblende. Der Rissmann-Rübelsche Röstofen ist ein modifizierter Zellweger-Ofen zur Abröstung von Zinkblende. Er ist 46,5 m lang und besteht aus zwei parallelen Herden von 2,4 m Breite, zwischen denen auf einem Gestell die Achse der Rührer läuft. Das Gewölbe liegt an den Außenseiten auf Gemäuer und ist an den Innenseiten von einer Eisenkonstruktion abgefangen. Ein schwacher Punkt der Konstruktion ist der Umstand, daß die Einrichtung zum Schließen des Schlitzes, in dem die Krählvorrichtung läuft, sehr unvollkommen ist [Eng. and Min. Journ. **99**, 326 (1915)].

S. 558. Wade (Engl. Pat. 14 295, 1914) beschreibt einen Röstofen für schwefelarme Erze.

S. 559. Oxydation des Schwefelbleis. Nach Dempwolff (Metall und Erz 1914, S. 619; Chem.-Ztg., Rep. 1915, S. 127) bildet sich beim Erhitzen

von Schwefelblei bis 450° wesentlich Bleisulfat. Bei höheren Temperaturen steigt die Bildung von SO_2, während die SO_3-Bildung fällt. Nach vollständiger Umwandlung des Bleis in Sulfat werden alle Stadien im Verhältnis von SO_2 auf SO_3 durchlaufen, bis bei 760° das Verhältnis $65\,SO_2 : 35\,SO_3$ erreicht ist. Bei noch höherer Temperatur tritt neben der Oxydation auch Reduktion ein. Durch Beimengung indifferenter Körper läßt sich die Reaktionsgrenze noch weiter nach oben verschieben.

Über das D. R.-P. Nr. 269774 von Debusch (nicht Debuch, wie im Text irrigerweise angegeben) sei noch weiter gesagt, daß die Röstung des Pyrits bei 600 bis 650° erfolgt, was dadurch erreicht wird, daß das Erz von der ersten Etage teilweise zur dritten, von der zweiten auf die vierte gebracht wird usf.

S. 559. Verwendung von Gasreinigungsmasse zur Schwefelsäurefabrikation. Koppers (Engl. Pat. 21385, 1913) behandelt sie mit Gas, mit oder ohne Wasserdampf, und scheidet dann SO_2 und NH_3 aus den Gasen ab. Hierdurch soll der übermäßige Aufwand von Salpetersäure bei der Darstellung von Schwefelsäure durch Röstung der Masse vermieden werden [?].

S. 562. Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff. Pintsch, Strache und Hiller haben für Österreich die Patentanmeldung A 6441, 1914 für ein Verfahren zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Destillationsgasen, unter Gewinnung von Schwefelsäure gemacht. Man behandelt das zu reinigende Gas mit warmer Ferrisulfatlösung, die Schwefelsäure im Überschuß enthält, und bewirkt die Regeneration der Lösung durch Einblasen von Luft oder auf andere Weise.

S. 569. Schwefeldioxyd aus Ablaugen von der Sulfitzellstoffabrikation. Achenbach (D. R.-P. Nr. 252412) vermischt die Ablaugen durch Zuführung von frischer Luft unter Druck, der in dem Maße verstärkt wird, wie der eigene Druck der ablaufenden Lauge abnimmt. Die erhaltene verdünnte schweflige Säure wird durch das abgesogene Gas verstärkt.

S. 571. Beseitigung von Schwefeldioxyd aus Gasgemischen (Hüttenrauch usw.). Das im Text erwähnte Amer. Pat. 1077243, wonach man zur völligen Zurückhaltung des SO_2 die Gase nach dem Durchstreichen von Kalksteintürmen noch durch angefeuchtete Magnesia streichen lassen soll, ist von de Cew entnommen worden.

S. 574. Bekämpfung des Hüttenrauches. A. H. Martin [Metall. Chem. Engin. **12**, 769 (1914)] beschreibt die dafür auf den Werken der Mammoth Copper Mining Company zu Kennett, Cal., seit fünf Jahren mit gutem Erfolge betriebene Einrichtung. Die dort geförderten Erze sind Pyrite mit 3 bis 5 Proz. Kupfer, 4 bis 5 Proz. Zink und etwas Gold und Silber, die in Gebläseöfen verhüttet werden. Die Abgase gehen zunächst durch Flugstaubkammern, wo sie gekühlt und durchmischt werden und ein Teil des Staubes zum Absetzen kommt. Beim Austritt haben die Gase noch eine Temperatur von 280°; sie gehen durch ein System von 50 Kühlröhren, wodurch die Temperatur auf 130° heruntergesetzt wird, werden durch Verdünnung mit kalter Luft auf 99° abgekühlt und treten jetzt in das „Sackhaus" ein. Dieses ist 220 Fuß lang und besteht aus 20 Abteilung mit je 148 Säcken, insgesamt also 2960 Säcken. Diese sind aus reiner Wolle her-

gestellt, je 34 Fuß lang und 18 Zoll weit. Die in den Gasen enthaltenen Säuren werden zum Teil durch das im Gebläseofen entstehende Zinkoxyd, zum Teil durch während der Abkühlung zugefügtes Kalkhydrat neutralisiert. Beim Verlassen des Sackhauses dürfen die Gase keine Spur von Staub oder SO_3 enthalten und der Gehalt an SO_2 ist auf 0,4 bis 0,5 Proz. heruntergegangen. Der in den Säcken abgeschiedene Staub enthält Blei, Zink, Silber, Gold und andere Metalle; eine brauchbare Methode für seine Verwertung ist bisher noch nicht ausgearbeitet worden. Nur ein kleiner Teil desselben wird brikettiert und den Öfen wieder zugeführt; der größte Teil wird in der Nähe der Anlage auf die Halde gestürzt, wo sich schon 16000 t angesammelt haben.

Schiffner [Metall und Erz 1914, S. 257; ausz. Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 678 (1914)] bespricht einige Verfahren für Bekämpfung des Hüttenrauches, über die in der Bergakademie zu Freiberg Versuche angestellt worden sind, insbesondere den Thiogenprozeß von Young und die Verfahren von Hall und von Cottrell (s. S. 1500 und 1501, Nachtrag zu S. 38 u. 39).

Zschokke (D. R.-P. Nr. 282088) beschreibt einen Apparat zur Reinigung von Gasen und Dämpfen von darin suspendierten festen Körpern durch aufgespritztes Wasser unter Benutzung der Zentrifugalkraft.

S. 574. Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Röstgasen. Ganz dasselbe Verfahren wie Allen enthält das Amer. Pat. 1145579 von Garner.

S. 575. Herstellung von Schwefliger Säure aus Gips. Bambach (Franz. Pat. 470652) verwendet einen Schachtofen, worin die Gipsbrocken von unten und seitlich mit einem Luftgasgemisch nach Art des im Bunsenbrenner entstehenden behandelt werden. Es entweichen gleich anfangs große Mengen von Schwefeldioxyd; sobald die Masse glühend geworden ist, erzeugt man durch einen Überschuß von Luft eine oxydierende Flamme, wodurch auch der Schwefel des intermediär gebildeten Schwefelkalziums in SO_2 übergeht.

S. 584. Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd. Nach Edeleanu (Bull. Amer. Min. Eng. 1914, S. 2313; Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, II, S. 376) wird flüssiges Schwefeldioxyd zum Raffinieren von Petroleum verwendet. Es löst die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die das schlechte Brennen oder den charakteristischen Geruch mancher Leuchtöle hervorrufen, und läßt die gesättigten Kohlenwasserstoffe, also die wertvollen Bestandteile, unverändert. Vor Alkohol, der von Frasch zu demselben Zwecke verwendet wurde, hat Schwefeldioxyd den Vorzug größerer Billigkeit, und den, daß es vollkommen wiedergewonnen werden kann. Beigefügte Zeichnungen erläutern das Verfahren; auch werden Ergebnisse aus der Praxis, Ausbeuten und Kostenberechnungen mitgeteilt.

S. 587. Das Trocknen von Röstgasen bewirkt Herreshoff (Amer. Pat. 1113437, übertragen an die General Chemical Co., New York) durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, schnelle Abkühlung auf 93 bis 38° und Entfernung der kondensierten Flüssigkeit.

S. 596. Beseitigung des Flugstaubes. Else Heine (D. R.-P. Nr. 280088) beschreibt ein Verfahren zur Ausscheidung von festen Bestandteilen aus Gasen. Das Gas wird durch die Mischdüse eines Dampf- oder Wasserstrahlapparates hindurchgeführt, wobei die festen Teilchen unter Anfeuchtung teils zusammengedrückt, teils zerrissen werden, und beim Auftreffen des Wasserstrahles auf eine Wand an dieser hängen bleiben oder von

dem von der Wand abfließenden Wasser mitgenommen werden. Hinter der Wand kann man noch einen Flüssigkeitsabscheider von beliebiger Konstruktion anbringen.

Robert Reichling (D. R.-P. Nr. 279819) beschreibt einen Apparat für die Abscheidung von festen und flüssigen Bestandteilen aus Gasen und Dämpfen mit einstellbaren Längsteilwänden.

S. 650. Das deutsche Reichspatent für das im Texte beschriebene Bleikammersystem von Moritz ist Nr. 235800. Nach Barth sind innerhalb acht Jahren 21 Anlagen mit 120000 cbm Kammerraum erbaut worden.

S. 654. Bauart der Bleikammern. Das englische Patent von Hartmann ist Nr. 17035, 1913.

S. 654. Besondere Art des Baues von Bleikammern. Seeck (Franz. Pat. 474302; Engl. Pat. 16187, 1914) windet Bleitafeln auf flache Eisenschienen, Röhren u. dgl. auf, die in auf Trägern aufgehängten Haken frei aufruhen. Man kann die Haken in beliebigen Höhen anordnen; sie stehen im rechten Winkel zu den Bleitafeln und berühren diese nur in einem Punkte.

S. 665. Besondere Form der Bleikammern. Krantz (D. R.-P. Nr. 283065) gestaltet den Boden der Schwefelsäurekammern treppenförmig, wobei die einzelnen Stufen Abflüsse für die Säure besitzen. Die inneren Ränder der Treppenstufen springen über die Stufenböden vor, so daß sich auf diesen Säureschichten von höchstens 5 cm Dicke bilden können, was die Beschädigungen des Bodens durch herabfallende Säuretropfen verhütet, und was auch eine gute Kühlung der Gase bewirkt. Die bessere Kühlung durch die Vergrößerung der Kammeroberfläche bewirkt auch bessere Kondensation der Säurenebel vor dem Eintritt in den Gay-Lussacturm. Jede Treppenstufe besitzt einen eigenen Abfluß für die Säure, so daß man diese in verschiedenen Stärken, zwischen 50 und 60° Bé, getrennt abziehen kann und nur einen Teil der Kammersäure im Gloverturm höher konzentrieren muß. Diese Konstruktion läßt sich auch an bestehenden Kammern anbringen.

Mills, Ch. T. Packard und Packard u. Co. (Amer. Pat. 1112546 vom 6. Okt. 1914; Engl. Pat. 12067, 1913; Franz. Pat. 472366) verwenden Kammern in Gestalt einer abgestumpften Pyramide oder eines abgestumpften Kegels, außen von Kühlwasser berieselt, so daß die Innentemperatur bei jeder Jahreszeit konstant erhalten werden kann. Das vom Gloverturm kommende Gas tritt in die erste Kammer durch vier gleichmäßig verteilte Stellen ein und durch eine Öffnung in der Mitte der Decke aus; ebenso beim Übertritt von einer Kammer in die andere. Durch den von unten nach oben sich verringernden Querschnitt der Kammer wird die infolge der Schwefelsäurebildung abnehmende Dichte der aufsteigenden Gase wieder ausgeglichen.

Nach Chem. Trade Journ. 57, 131 (1915) ist dieses im Text nur kurz erwähnte Kammersystem sehr wichtig. Nach Angabe der Patentträger erreichte man dadurch eine große Produktion auf den Kubikinhalt des Kammerraumes (nur 3 Kubikfuß auf jedes beschickte Pfund Schwefel, statt sonst mindestens 14 Kubikfuß), daher ein geringes Bleigewicht, dabei eine große Kühlfläche, geringe Abnutzung, ein starkes Kammergerüst, geringe Bodenfläche usw.

S. 714. Zwischentürme für Verwertung von Schachtofenröstgasen für die Schwefelsäurefabrikation. U. Wedge (Amer. Pat. 1 104 500 vom 21. Juli 1914, angem. am 18. Sept. 1909) kühlt die Gase, nachdem sie durch den Gloverturm hindurchgegangen sind, durch mehrere Reihen von Bleitürmen, von etwa 10 Quadratfuß Querschnitt und 70 Fuß Höhe, durch die sie mittels eines Exhaustors durchgesaugt werden, wobei sie abwechselnd oben und unten eintreten, gut durchgemischt werden und viel Schwefelsäure bilden. Der überschüssige Wasserdampf wird dabei so rasch verbraucht, daß die aus dem letzten Turm entweichenden Gase noch in gewöhnlichen Bleikammern zur Schwefelsäuregewinnung ausgenutzt werden können. In einer derartigen Anlage zeigten die Gase beim Verlassen des Ofens etwa 620°, und beim Verlassen des Glovers 135°. Die Zahl der Kühltürme betrug 72, in acht Reihen zu je neun Türmen angeordnet; beim Austritt aus dem letzten derselben war die Temperatur der Gase auf 88° zurückgegangen.

S. 714. Turmsysteme für Herstellung von Schwefelsäure. Die Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges. u. Hans Klencke (D. R.-P. Nr. 284 995) führen in einem Turme oder in allen die Gase von oben nach unten, wodurch ihre Leistungsfähigkeit erhöht wird.

S. 717. Herstellung von Schwefelsäure in Türmen. Littmann (D. R.-P. Nr. 281 005) verwendet dazu eine Gruppe von Rohrtürmen, die an mehreren übereinanderliegenden Stellen mit Rohrabzweigungen versehen sind, die in das von der tiefsten Stelle des einen zur höchsten Stelle des folgenden Turmes führende Verbindungsrohr münden. Nach seinem D. R.-P. Nr. 281 537 soll man die Rohrtürme stufenartig ausbilden. Dabei kann die Hinterwand glatt sein, während die Absätze sich nur auf der Vorderseite des Turmes befinden. Man kann diesen z. B. in drei Absätzen ausbilden, deren Durchmesser von unten nach oben abnimmt. Die Gase werden von oben in den Turm geleitet. Ein Verbindungsrohr geht von der Decke des untersten Absatzes gerade nach oben und mündet in das zwei Türme verbindende Rohr. In das Verbindungsrohr mündet auch ein Abzweigungsrohr aus dem mittleren Absatze. In dem oberen Zwischenrohre befindet sich ein Schieber zur Regelung des Laufes der Gase. Über den Absätzen der einzelnen Stufen befinden sich ringartige Behälter zur Aufnahme von Kühlwasser, das man gegebenenfalls überlaufen lassen kann, so daß es an den Wänden des Stufenturmes herabrieselt und die Kühlwirkung hervorbringt.

Höfling (D. R.-P. Nr. 281 135) setzt die Reaktionstürme durch mit Öffnungen und Zwischenwänden versehene Rohre derart aus, daß eine große Anzahl von Reaktionsräumen, bei Vermeidung von durchgehenden Kanälen, erzielt wird.

Schliebs (Chem.-Ztg. 1914, S. 966) führt die aus dem Reaktionsturme kommenden Gase durch einen Kühlapparat und dann wieder in den Turm zurück, so daß eine fortwährende Zirkulation entsteht, was zahlreiche Vorteile bringen soll.

S. 726. Turmsystem für Herstellung von Schwefelsäure. E. Hartmann (D. R.-P. Nr. 282 747) schaltet zwischen den Reaktionstürmen und dem Gay-Lussac einen mit Koks, Tonkörpern u. dgl. gefüllten und nötigenfalls mit Schwefelsäure berieselten Turm behufs Kondensation der

Schwefelsäurenebel ein. Nach seinem D. R.-P. Nr. 284636 verwendet er sechs Türme, wovon der erste mit dem fünften und der zweite mit dem letzten Turme je einen in sich geschlossenen Ring zur Säureberieselung bilden. Die Türme sind mit Schamottematerialien, z. B. in Form von Gloverringen, ausgesetzt. Turm I, II und III dienen zur Säurebildung; die mit den Gasen fortgerissenen Säurenebel werden zum Teil in Turm IV zurückgehalten; Turm V dient als Haupt-Gay-Lussac. Die oben erwähnte kreuzweise Schaltung der Türme I und V bzw. II und VI bewirkt, daß die stark salpeterhaltige Säure von V auf I gelangt und dadurch die Schwefelsäurebildung in den vordersten Türmen erfolgt.

Düron hat für das im Text S. 728 erwähnte Turmsystem zur Herstellung von Schwefelsäure in Österreich die Patentanmeldung A Nr. 823, 1913 gemacht.

S. 733. Heber für Säuren, bestehend aus Blei für Schwefelsäure oder aus Aluminium für Salpetersäure, beschreibt Szigeti in Chem.-Ztg. 1915, S. 122.

S. 754. E. W. Kauffmann (Kreuznach) fand die Einführung von wässeriger Salpeterlösung in verschiedenen Fabriken in Frankreich und wendet sie selbst in solchen Fällen an, wo ein geringer Gehalt der Kammersäure an Natriumsulfat nichts schadet. Man erzielt dadurch eine Ersparnis von 0,045 ℳ pro 100 kg Kammersäure von 57° Bé.

S. 769. Wasserzerstäuber für Bleikammern. Unter dem Namen „Skorpion“ wird neuerdings eine Wasserzerstäubungsdüse aus Glas empfohlen, die bei sehr einfacher Konstruktion einen kaum sichtbaren dampfähnlichen Wasserschleier gibt, ohne Tropfen zu bilden. Sie läßt sich unter einem Drucke von 3 bis 8 Atm. verwenden.

S. 775. Speisung der Kammern mit salpetrigen Gasen. Hedenström (Chem.-Ztg. 1914, S. 803) weist darauf hin, daß die bei der Oxydation organischer Körper entweichenden salpetrigen Gase nach dem Überleiten über Katalysatoren zum Speisen von Bleikammern benutzt werden können.

S. 784. Zugvorrichtungen für Schwefelsäurekammern. McFarland und die General Electric Co. in New York (Amer. Pat. 1112424) bringen zur Erzeugung und selbsttätigen Regelung des Zuges in Schwefelsäuresystemen auf dem Austrittsrohre der letzten Kammer eine mechanische Vorrichtung an, die den Zug bewirkt, ohne daß die sauren Austrittsgase mit deren inneren beweglichen Teilen in Berührung kommen, wie es bei den gewöhnlichen Exhaustoren der Fall ist. Durch einen elektromotorisch betriebenen Kompressor wird komprimierte Luft durch eine verengte Spitze in einen entsprechend geformten Ansatz des Kamins eingeführt und reißt in bekannter Weise die Luft aus dem Austrittsrohre und den Kammern mit sich fort. Diese Vorrichtung wird selbsttätig mittels eines in der Motorleitung eingebauten Widerstandes reguliert, der durch Verbindungsstücke mit einem Balancier verbunden ist, welcher an einem Gestänge eine Scheibe trägt, die sich in einem erweiterten Aufsatze des Austrittsrohres auf und ab bewegen kann und hierbei die austretende Gasmenge entsprechend vermehrt oder vermindert.

Rob. B. Wolf (Amer. Pat. 1 097 784) beschreibt einen Ventilator für saure Gase, gekennzeichnet dadurch, daß eine neutralisierende Flüssigkeit derart darin eingeführt wird, daß ein nicht angreifender Überzug auf dem Ventilator gebildet wird.

S. 818. Zylindrische Füllkörper aus Metallblech für Absorptions- und Reaktionstürme beschreibt Raschig im D. R.-P. Nr. 286 122. Die Höhe derselben ist annähernd gleich ihrem Durchmesser und beträgt zwischen 15 und 50 mm bei einer Wandstärke von etwa 1 mm. Diese Füllkörper sind leicht herzustellen, setzen dem Gasstrome nur sehr wenig Widerstand entgegen und zwingen ihn dennoch seine Richtung oft zu ändern. Sie werden aus Blechtafeln hergestellt, indem man zuerst Rechtecke schneidet und diese dann um einen zylindrischen Dorn zusammenbiegt. Man kann sie auch auf einer Ziehbank herstellen oder durch Abschneiden dünnwandiger Rohre gewinnen. Sie werden regellos in die Türme hineingeschüttet, was für die Wirkung von Vorteil ist. In 1 ccm Turmraum werden etwa 300 qm wirksamer Fläche erhalten.

Sein Engl. Pat. 6288 von 1914 und Amer. Pat. 1 141 266 beschreibt eine ganz ähnliche Turmfüllung für Salzsäurekondensation usw., bestehend aus Zylinderchen von nicht angreifbarem Material. Für katalytische Reaktionen kann man solche Zylinderchen aus Asbest oder anderen nicht angreifbaren Trägern verwenden, die mit einer Kontaktsubstanz überzogen sind.

S. 831. Berieselung von Gay-Lussactürmen und anderen Türmen. Rabe (D. R.-P. Nr. 284 857) beschreibt eine Berieselungsvorrichtung für Flächen beliebiger Gestaltung mittels periodisch sich bildender, in tropfenartige Ringe sich auflösender Flüssigkeitsglocken wechselnden Durchmessers, zu deren Hervorbringung ein mit erhöhtem Rande versehener kreisförmiger Teller benutzt wird, dessen Bodenvertiefung mit allmählichem Übergange mit einem Stabe verbunden ist, an welchem die Flüssigkeit zum Teller frei herabläuft und allein durch ihre Menge den Durchmesser der Flüssigkeitsglocke beeinflußt. Der periodische Wechsel der Flüssigkeitsmenge wird durch einen Heber bewirkt, dessen Ablauf mit einem allseitig verschlossenen Gefäße verbunden ist, welches Abzweigungen gleichen Widerstandes für die einzelnen Zweigleitungen enthält, die man in Gruppen zusammenfassen kann. Die periodische Heberung füllt selbständig sämtliche Zweigleitungen an, da sie gleichmäßigen Widerstand haben, und spült etwaige am Schluß des Heberns bei der Verlangsamung der Strömung verbleibende Unreinigkeiten bei der nächsten Heberung fort, so daß die Vorrichtung keine besondere Aufsicht erfordert.

S. 852. Pumpen für Schwefelsäure. Für das im Texte erwähnte Verfahren von Ferraris hat dieser das Engl. Pat. 4482, 1914 erhalten.

Haughtons Patent Metallic Packing Co. Ld., 30, St. Mary-at-Hill, London, liefert Zentrifugalpumpen aus einem die Säure vollständig widerstehenden Metalle.

S. 859. Schwefeldioxyd in den in den Gay-Lussac-Turm eintretenden Gasen. U. Wedge (Amer. Pat. 1 106 999 vom 11. August 1914, angemeldet 2. Oktober 1912) findet, daß ein gewisser Gehalt der aus den Kammern in die Gay-Lussacs übertretenden Gase an Schwefeldioxyd die Wiedergewinnung der Salpetersäure in den Türmen erheblich begünstigt.

Bei 18° genügen 0,01 Vol.-Proz. SO_2, bei 38° sind 0,15 Vol.-Proz. SO_2 erforderlich. Am besten bestimmt man auch den Gehalt der Röstgase vor Eintritt in die Kammern und reguliert danach den Prozeß beständig. Hierzu verwendet er eine Abänderung der Methode von Reich (S. 308), darin bestehend, daß man in die Absorptionsflasche eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumacetat einfüllt und eine erheblich schwächere als die gewöhnliche Jodlösung verwendet.

S. 863. Zurückhaltung von Schwefelsäure aus den Austrittsgasen vom Gay-Lussac-Turm. Taraud und Truchot (so, nicht Truchet, wie es im Texte steht) haben für das dort erwähnte Verfahren das D. R.-P. Anm. T, Nr. 16457 angemeldet.

S. 864. Absorption von nitrosen Gasen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 238369) absorbiert sie durch Gemische von Nitraten und Nitriten, wodurch man reine Nitrate erhält.

Dieselbe (D. R.-P. Nr. 233967 und 233982; Franz. Pat. 412788) absorbiert sie durch Suspensionen von Basen in fein verteilter Form, ohne Anwendung von Rieseltürmen.

Die Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab (D. R.-P. Nr. 284042) stellt einen für Absorption von nitrosen Gasen bei 300 bis 400° besonders geeigneten Kalk durch Brennen von Kalkstein in Stücken oder in Brikettform mittels heißer Gase bei etwa 700 bis 750° her. Bei höherer Temperatur gebrannter Kalk ist für diesen Zweck wenig geeignet. Man kann das Brennen des Kalkes mittels der überschüssigen Hitze der zur Absorption bestimmten nitrosen Gase vornehmen, wenn diese eine Temperatur von etwa 800° haben.

S. 891. Füllungsmaterial für Glovertürme und sonstige Reaktionstürme. Hierfür verwendet Hoefling (D. R.-P. Nr. 281135) Rohrstücke, die mit Öffnungen und Zwischenwänden versehen sind, die in den Türmen derartig aufgebaut werden, daß durchgehende Kanäle vermieden werden.

S. 970. Gehalt der Austrittsgase aus dem Kammersystem an Säuren. Nach dem Berichte der englischen Alkali Inspectors für 1914 betrug der Durchschnittsgehalt dieser Gase an Säuren, berechnet als SO_2, im Jahre 1914: 1,191 Grains pro Kubikfuß.

NB. Es ist im Text irrtümlich angegeben, daß der Gehalt auf SO_3 berechnet sei; es sollte heißen: SO_2.

Die Zahl der inspizierten Werke war in diesem Jahre von 146 auf 150 gestiegen.

S. 1112. Kaskadenapparate zur Konzentration der Schwefelsäure. Nach dem Berichte der englischen Alkaliinspektoren für 1914 hatte sich in diesem Jahre dieses System weiter verbreitet. Es ist dabei von Wichtigkeit, auf das Verhältnis des Zuges in dem Feuerkanale einerseits, und in dem zur Abführung der bei der Konzentration entwickelten Säuredämpfe bestimmten Kanale andererseits zu achten. In mehr als einem Falle wurde ein ungehöriges Entweichen von Säuredämpfen dadurch veranlaßt, daß der Zug in dem Feuerkanale stärker als in dem anderen Kanale war, so daß Säuredämpfe in den Schornstein, statt in den Kondensationsapparat gingen. Die Konzentrationsgefäße werden aus Kieselsäure, Tantiron (S. 1169) und in beschränktem Umfange aus Ironac (S. 1170) angefertigt.

S. 1113. Neues Vorkommen von Platin. Im Yellow-Pine-Bergwerkbezirke von Clark County im Staate Süd-Nevada ist neuerlich die Anwesenheit von Platin entdeckt worden. Der amerikanische Geologe A. Knopf hat eine Beschreibung dieser Entdeckung veröffentlicht, aus der hervorgeht, daß es sich dabei um das Erz der Boß-Goldmine handelt, das an Platin und besonders an Palladium sehr reich ist. Der Erzkörper ist ein feinkörniges Quarzgestein, das in einem System von Längsspalten gelagert ist, etwa als eine unregelmäßige Kieselfüllung in dem karbonischen Dolomit. Bei der Untersuchung wurden 1000 bis 2000 Tonnen Erz aus der Hauptader entnommen; die Durchschnittsanalyse ergab folgende Ziffern in Unzen für die Tonne: Gold 3,46, Silber 6,4, Platin 0,70, Palladium 3,38. Diese edlen Metalle sind dort hauptsächlich an ein edles Mineral, das Plumbojarosit, ein wasserhaltiges Bleieisensulfat, gebunden; in Nestern dieses Minerals kommen zuweilen 100 und mehr Unzen Palladium und Platin auf die Tonne vor, und Gold ist hier und dort in größerem Maße vorhanden. Die Entdeckung ist sowohl aus theoretischen als aus praktischen Gründen wichtig. Wohl sind primäre Fundstellen von Platinmetallen bekannt (Ural, Kolumbien), allein in allen Fundorten dieser Art zeigt sich Platin nur spurweise, ist also wirtschaftlich ohne Bedeutung. Tatsächlich stammt die ganze Platingewinnung aus seinem sekundären Vorkommen. Die neue Boß-Ader ist daher die einzige primäre Fundgrube von wirtschaftlicher Bedeutung, in der die Platinmetalle unter den edlen Bestandteilen den größten Wert darstellen. Auszunehmen wäre vielleicht nur der am Anfange dieses Jahrhunderts entdeckte Sperrylit-Reichtum in den Kupfererzen von New Rambler in Wyoming. Die Hauptsache ist nun natürlich, ob genügend Erz vorhanden ist, und ob keine Verringerung nach der Tiefe hin stattfindet.

S. 1155. Konzentration der Schwefelsäure. Düran (Chem.-Ztg. 1914, S. 559) teilt Betriebsergebnisse seiner Konzentrationsapparate für Säuren von verschiedener Stärke mit. Das erreichbare Maximum war 98,3 Proz. H_2SO_4.

S. 1160. Einen Röhrenturm zur Konzentration von Schwefelsäure beschreibt das Engl. Pat. 23414, 1914, von Harris und Thomas.

S. 1168. Schwefelsäure aus Abfallsäuren. Für das im Texte erwähnte Verfahren von Kroupa ist das Öster. Pat. 67 116 erteilt worden.

S. 1181. Konzentration der Schwefelsäure nach dem System von Kessler. Nach dem Berichte der englischen Alkaliinspektoren für 1914 war in diesem Jahre dieses System wie früher in erfolgreichem Betriebe, und kam immer mehr zur Anwendung. Man geht immer mehr dazu über, den Zug durch Zentrifugalventilatoren statt durch einen Dampfstrahl, wie bei den früheren gebauten Apparaten, hervorzubringen.

S. 1194. Pfannenschmidt und Moss (Engl. Pat. 13 642, 1914) führen die Säure über eine aus niedrigen, viereckigen Trögen gebildete Kaskade, wo sie den von einem Ofen herkommenden heißen Abgasen ausgesetzt sind; sie begegnet hierauf einem heißen, aufsteigenden Luftstrome und schließlich einer mit Siebplatten ausgesetzten Kühlkammer, in der kalte Luft aufsteigt, die dann zum Heizen der ersten Kammer dient. Der Apparat kann aus geschmolzener Kieselsäure, oder aus „Neutraleisen“, oder aus Tonmaterial hergestellt werden.

S. 1207. Transportgefäße für Säuren. Nach Chem. Trade Journ. **57**, 152 (1915) begann in den Vereinigten Staaten im August 1915 ein Prozeß der Reid-Donald Steam Company gegen C. Tennant, Sons & Co., um 70 000 £ Schadenersatz für den Verlust eines Dampfers zu erlangen, auf dem 7400 Stahltrommeln verladen waren, die je 800 Pfund, insgesamt etwa 2800 t Schwefelsäure enthielten, deren Auslecken durch Zerfressen des Eisens das Unglück veranlaßt haben soll. Jedenfalls erweist sich, daß man Schwefelsäure nicht in dünnen Trommeln verschiffen darf, nur in solchen, die speziell für den Transport von Schwefelsäure angefertigt sind.

S. 1337. Kontaktapparate. Ein anderes amerikanisches Patent für ein in Höchst ausgearbeitetes Verfahren ist im Namen von Kauffmann und Kraup entnommen.

S. 1419. Für die Gewinnung von Schwefelsäure aus Abfallsäure vom Beizen von Metallen erhielten Howl und Perry das Engl. Pat. 5830, 1914.

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
-7-

Druckfehler.

S. 56: Zeile 5 v. u. statt Chancel-Claus lies Chance und Claus.
„ 101: „ 2 v. u. „ Mon. Scient. 1913 lies 1914.
„ 112: „ 1 v. u. „ „ „ „ „ 1914.
„ 190: „ 12 v. u. „ Salzsäure lies Salpetersäure.
„ 192: „ 19 v. u. „ HNO_2 lies HNO_3.
„ 197: „ 11 „ 138826 lies 13826.
„ 207: „ 5 „ „Elektrochemische Werke“ lies „Elektrochemische Werke Berlin“.
„ 210: „ 1 v. o. „ Waldbaum lies Waldbauer.
„ 240: „ 8 v. u. „ „Albin“ lies „Albihn“.
„ 369: „ 3 v. u. „ $N_2O_4 = SO_2(OH)_2$ lies $N_2O_4 + SO_2(OH)_2$.
„ 461: „ 17 v. o. „ „Gaseintritts“ lies „Gasaustritts“.
„ 655: „ 5 v. o. „ 4,50 ℳ lies 4,50 pro qm.
„ 755: „ 18 v. o. „ $= 4\,NaCl$ lies $+ 4\,NaCl$.
„ 987: „ 1 v. o. „ dieser lies diese.
„ 1127: „ 2 v. u. „ dritte Schale lies erste Schale.
„ 1131: „ 5 v. o. „ a lies u.
„ 1143: „ 3 v. u. „ Säure lies Eisen.
„ 1151: „ 3 v. u. „ rationellen lies irrationellen.
„ 1179: „ 17 v. u. „ Heber g lies Heber q.
„ 1206: „ 4 v. u. „ sind lies ist.
„ 1216: „ 2 v. u. „ e lies f.
„ 1230: „ 21 v. o. „ 58 ℳ 3 ₰ lies 58,3 ₰.
„ 1233: in der Tabellenüberschrift kommt H_2SO_4 hinter 100 kg.
„ 1288: Zeile 2 v. o. statt 66^0 lies 66 Proz.
„ 1340: „ 6 v. o. „ $\frac{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}}{p_{SO_3}} K_T$ lies $\frac{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{SO_3}} = K_T$.
„ 1340: „ 8 v. o. fehlt vor $\sqrt{}$ das Gleichheitszeichen $=$ und hinter C_{N_2} eine Klammer.
„ 1407: „ 6 v. o. statt 1800 lies 1900.
„ 1443: „ 3 v. u. „ Buddaeus lies Buddëus.
„ 1527: „ 3 v. o. „ Wielgolaski lies Wielogalski.

Alphabetisches Namenregister.

Aas 1437, 1465.
Abesser 156.
Abraham 795, 947, 966, 967, 968.
Abu-Bekr-Alrhases 4.
Achenbach 575, 1402, 1540.
Acker 240.
Adams 1098, 1228, 1524.
Adamson 288, 753.
Adamson Chemical Co. 1112.
Addie, J. u. J. 476.
Agnew, Agnew & Haslow 217.
Ahrens u. Gilbert 157.
Ahrens u. Hett 157.
Aichino 16.
l'Air Liquide (Soc) 228.
Aktiebolaget Kolloid 50.
Aktiebolaget Swedish Nitric Syndicate 212, 251, 276.
Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation (Berlin) 268, 291, 1205, 1207.
Aktiengesellschaft f. Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation 533, 557, 908.
Aktiengesellschaft f. Bergbau und Eisenhüttenbetrieb 1158.
Aktiengesellschaft f. chemische Industrie in Schalke 1428.
Aktiengesellschaft f. Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo 577, 1313, 1352, 1353, 1354, 1359, 1360, 1538.
Dieselbe u. Schroeder 1318, 1352 (s. Schroeder) 1362.
Dieselbe und Schefczik 1536.
Albert, H. u. E. 586.
Albert, Fellner u. Ziegler 586.
Albert u. Schulz 1398.
Alberti u. Hempel 148, 156.
Albertus Magnus 4.
Albihn 240, 251.
Albrecht 1506, 1535.
Albright und Hood 48.
Alcools de l'Ardèche, Comp. ind. 577.
Alisch 733.
Alkali Reports 820.
Allen 148, 407, 574, 1539.
Allen u. Bishop 93, 1505.
Allen u. Crenshaw 1507.
Allen u. Palmer 408.
Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft 275.
Allhusen 670.
Alt, Eberhard u. Jäger 417.
Aluminiumindustrie, Aktiengesellschaft 1516, 1522.
American Coke and Gas Construction Company 527.
Andersen 1391.
Anderson 497, 1402, 1419, 1534.
Andrews 102, 1532.
Andriessen 252.
Andriessen und Scheidemantel 1523.
Angeli 1024.
Angerstein 1272.
d'Ans 1278.
Anthon 339.
Anzies 1249, 1417.
Apostolo 1502.
Arndt 1251.
Arnois 1421.
Arnoud 158.
Arrot 1420.
Arsonval 1037.
d'Artigues 61.
Asbrand 596.
Askenasy 1055.
Askenasy u. Rényi 229.
Aten 13, 1497.
Atmospheric Products Co. 242, 264.
Atterberg 411.
Aussig Chemical Works s. Österreichischer Verein.
Avogadro 1013, 1014, 1017, 1020.
Awe 652.
Azote siehe Société Norvègienne.

Babatz 1388, 1390.
Babé u. Pape 569.
Bachofen 13.
Bacque 139.
Badermann 1519.
Badische Anilin- u. Sodafabrik 182, 191, 216, 227, 249, 260, 263, 264, 268, 269, 271, 272, 273, 278, 286, 287, 291, 599, 682, 851, 1169, 1250, 1255, 1263, 1265, 1268, 1269, 1271, 1298, 1303, 1308, 1312, 1313, 1314, 1323, 1326, 1328, 1353, 1354, 1381, 1385, 1396, 1399, 1400, 1490, 1493, 1513, 1521, 1524, 1527, 1530, 1544.
Baggaley 39.
Bailey 955.
Bakema 636.
Baker 204, 362, 1021, 1497, 1518.
Baker u. Strutt 1522.
Baker, Tiede, Strutt und Domcke 1522.
Ballard 470, 493, 1094.
Balmain u. Menzies 1207.
Bambach u. Co. 1417, 1539.

Bandiner 1417.
Bannister 558.
Baranow 41.
Barbaglia 26.
Barbier 217, 716.
Barreswil 94.
Barruel 1051.
Barshall 270.
Barth 563, 651, 1155, 1540.
Bartlett 78.
Bartsch 522, 1134.
Basilius Valentinus 4, 5.
Baskerville 304.
Baskerville u. Miller 156.
Basse-Courbet 49.
Basset 575, 577, 1413, 1416, 1501.
Battaille u. Piperaut 476, 534.
Baudisch 203.
Baudisch u. Klinger 279, 981.
Bauer 26, 356, 592.
Baum 1251.
Baumann 413.
Baumé 324, 325, 326.
Baxter u. Grover 1138, 1511.
Bayerische Aktiengesellschaft für chemische und landwirtschaftliche Fabrikate in Heufeld 1425, 1444, 1455.
Baynes und das Chemical and Electrolytic Syndicate 1520.
Beauvais 4.
Beaver u. Nordenflycht 142.
Bechi 37, 558.
Bechi u. Haupt 1437.
Bechold 16.
Bécigneul 32.
Beck 150, 1507, 1509.
Beck, Bithell u. J. A. Beck & Son 1112.
Becker 386, 702.
Beckett 1511.
Beckmann 13, 232.
Beckurts 143, 147, 295.
Bede Metal Company 1443.
Beers 1513.
Behrend 138.
Behrend u. Zimmermann 583.
Bein 128.
Bell 1422.
Bellingrodt 589.
Bémelmans 39, 539.
Bence Jones 280.
Bender 224, 1253, 1410, 1520.
Benjamin 509.
Benker 218, 505, 506, 643, 662, 670, 680, 711, 764, 766, 787, 788, 824, 859, 860, 894, 940, 941, 944, 954, 955, 1101, 1147, 1158, 1163, 1171, 1218, 1415.
Benker u. Hartmann s. Hartmann u. Benker.
Berger 53.
Bergfeld 1520.
Bergius 206, 211, 276.
Bergmann 197.
Bergmann u. Berliner 576.
Berl 389, 584, 1023, 1290, 1298 (s. Lunge u. Berl).
Berl u. Jones 208, 818, 890.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft 284, 1529.
Berliner Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation 1205.
Berneck 277.
Bernhardi 509.
Bernhardt 5, 1242.
Bernthsen 145, 263, 268, 286.
Bernoulli 570.
Bernutat 1066, 1194.
Berry 406.
Bert 49.
Berthelot 4, 15, 158, 231, 297, 300, 311, 1341.
Berthelot und Gaudechon 1255.
Bertiaux 88, 92.
Bertram 145.
Berzelius 361, 402, 961, 984, 985, 988, 989, 994, 1058, 1251, 1256, 1276, 1432.
Beskow 662, 968.
Besson u. Rosset 280.
Best und die United Alkali Company 79.
Beth 596.
Bettendorf 408.
Beyne 122, 128, 1507.
Bideau 275.
Billinghurst 138, 139.
Biltz 295.
Binaghi 251.
Bineau 327, 328.
Bird 1481.
Birkeland 231, 233, 242, 257, 261, 275, 1500, 1526.
Birkeland u. Eyde 231, 232, 233, 234, 242, 257, 260, 261, 262, 264, 268, 269, 1524, 1528.
Birnbaum u. Wittih 300.
Bischof 1437, 1465, 1468, 1469, 1470, 1472.
Bithell u. Beck 915, 1112.
Blacher u. Körber 101.
Blacher u. Sztencel 1163, 1165, 1166.
Black u. Larkin 513.
Blackmore 222, 1252, 1386, 1390, 1397.
Blair 439, 442, 444, 454, 838, 843.
Blake 456, 457.
Blane 577, 599.
Blarez 306.
Blattner u. Brasseur 107, 108, 112, 410.
Blau 663.
Bleier 425.
Blinkhorn 754.
Bloch 1497.
Blondeau 1259.
Blondlot 1034.
Blount 79.
Blowsky 575.
Bloxam 406, 1032.
Blumenberg 449.
Blümner 10.
Boake u. Roberts 582.
Bocheroff 94.
Böcker u. Schmidt 280.
Böckmann 94, 409, 414, 481, 482.
Bode 64, 133, 340, 346, 473, 486, 604, 607, 610, 612, 673, 686, 744, 860, 865, 870, 873, 874, 906, 919, 957, 1040, 1051, 1065, 1069, 1070, 1071, 1072, 1074, 1076, 1077, 1078, 1083, 1437.
Bode u. Wimpf 733.
Bödecker u. Troschel 319.
Bodenstein 231, 1022, 1268, 1283.
Bodenstein u. Finck 1296.
Bodenstein u. Kranendieck 311, 1105, 1296.
Bodenstein u. Pohl 1295, 1404.
Bodländer 425, 1294.
Bodländer u. Koeppen 1294, 1295.
Boehringer u. Söhne 1412.
Boeters u. Wolffenstein 210.
Böhm 15, 1399.
Boissieu 717.
Bollé 217, 218.

Borchers 569.
Borchers, Gebrüder 189, 1171, 1209.
Borchers u. Monnartz 1171.
Borchers, Schenk u. Thomas 540, 549.
Borggreve 304.
Bornett u. Co. 1047.
Bornträger 137, 689, 854, 1434.
Borsig, A. 852.
Bosch u. Wild 1515.
Bosch, Keller und die Badische Anilin und Sodafabrik 273, 1527.
Böttger 1433.
Bottomley 94.
Bottomley u. Paget 1103, 1104.
Boubon 596.
Boude et fils 48.
Bougerel 280.
Bouhard u. Loyer 1398.
Bourdon 804.
Bourgoin 321.
Bousse 1535.
Boussingault 349, 1259.
Bowen 1096.
Bracq 533, 1535.
Bradbury 1110.
Bradford (Mayor, Alderman and Citizens of), Wyld and Shepherd 889.
Bradley 1523.
Bradley and Atmospheric Products Co. 242.
Bradley u. Lovejoy 233, 242.
Bragg u. Moritz 533.
Bram 7, 62.
Bramwell 509.
Brand 58, 433.
Brandenberg 594, 1112.
Brandenburg 713, 1073, 1160.
Brandenburger 1172.
Brandt 151.
Brauer 211.
Bräuning 131, 457, 612, 779, 780, 875, 942, 1031, 1046, 1067, 1074, 1080, 1223, 1260, 1437, 1440, 1465, 1478, 1484.
Bräunlich 1167, 1407.
Bredig 1002, 1006, 1278, 1279, 1339.
Bredig, Müller v. Berneck, Ikeda u. Ernst 1278.
Brem 7, 1243.
Bressanin 409, 1059.
Breuer 458.
van Breukeleven 147.
Brewer 1481.
Brewster 389.
Brialle 1059, 1413.
Briegleb 830, 1397.
Briggs 346, 830.
Briggs u. Merriman 1253, 1403.
Brin, A. u. L. Q. 686, 716.
Briner u. Boubnoff 203.
Briner u. Durand 202, 232, 234, 278.
Briner u. Broszynski 311.
Briner u. Kühne 1025.
Briner u. Pylkow 1025.
British Thomson-Houston Co. 252, 786.
Brivet, Lasne u. Benker 859.
Broadbent & Son 457.
Broadberry 32.
Brochet u. Boiteau 282.
Brochon 448.
Brock u. Sage 830.
Brode 231, 233, 1005, 1267, 1279, 1291.
Bronac u. Deherrypon 1465.
Broome 714.
Brosson, Lafilichat Frères 877.
Browell u. Marreco 74.
Brown 458, 1033.
Brown, A. R. 61.
Brown u. Georgeot 1197.
Brownlee 13.
Brück, Kretschel u. Co. 1424.
Brückner 523.
Brügelmann 96.
Bruhn 18.
Bruining 295, 1023.
Brulfer 690.
Brun 16.
Brunck 121, 264.
Brünler 270, 1160.
Brünler u. Kettler 223.
Brunner u. Co. 599.
Buchanan 138.
Bucherer 1198.
Buchner 1034.
Büchner 610, 612.
Buckau, Chemische Fabrik 240.
Buckau, Maschinenfabrik 208.
Buckley Brick and Tile Company 877, 883.
Buddeus 540, 1426, 1430, 1443, 1533, 1534, 1536.
Buff 310.
Buff u. A. W. Hofmann 1411.
Bühler 262.
Buignet 1034.
Buisine 36, 1420, 1421.
Bullheimer 128.
Bunet, Badin u. Companie des Produits Chimiques d'Alais 251.
Bunsen 981, 1276, 1277.
Bunsen u. Schönfeld 299.
Bunte 415, 621.
Bunzlauer Werk, Lengersdorf u. Co. 1536.
Buraczewski u. Zbijewski 378.
Burbury 569.
Burgemeister 468, 657, 663. 751.
Burkhardt 727, 729, 757, 1413.
Burkheiser 42.
Burnard 753.
Burns, W 716.
Burschell 42.
Burt 345.
Busch 156, 262.
Bussy 362.
Bussy und Buignet 1034, 1035.
Busvold 1511, 1525, 1532.
Buyk, Chem. Werke 183.

Cahen 1422.
Cailletet u. Mathias 297.
Callender 12.
Calvert 620.
Calvert u. Johnson 356.
Campbell 414.
Campbell u. Walker 221.
Campedon 114.
Canada Explosives Co. 277.
Candiani 74, 1491.
Cantilena 1418.
Carborundum Co. 883, 1108.
Carcano 1426.
Carey, Heslop u. United Alkali Co. 1394, 1407.
Carius 1502.
Carlier 1077.
Carmichael 557, 1533.
Carmichael u. Bradford 133.
Carmichael u. Guillaume 714, 1112.
Carnelly 138.
Caro 240.
Caron 78.

Carpenter 6, 39, 51, 571, 576, 951, 977.
Carpenter u. Linder 977, 980.
Carrier 581.
Carson 13.
Carstansen 1430.
Carulla 41, 1069.
Cary-Mantrand 1416.
Casman 1514.
Caspari 149, 1298, 1496.
Casteele 107.
Cavendish 231.
Cellarius 587, 593, 676, 713, 756, 951.
Ceruti 56.
de Cew 1538.
Chadwick u. Jardine 1478.
Chance 137, 562, 723.
Chance, A. M. und I. F. 41.
Chance, H. 1093, 1096.
Chance Brothers 1087, 1094, 1097.
Chance u. Hunt 34.
Chance u. Claus 56.
Chancel 45, 46, 47, 59.
Chandelon 1224, 1258.
Chandler 30, 883, 1155, 1156.
Channing 133, 480, 556.
Channing u. Falding 556.
Chapman, Messel u. Co. 1270.
Chappuis 123, 1134.
Chase 1482.
Chatfield 1513.
Cheeseman 217.
Chemische Düngerfabrik Rendsburg 660.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering 491.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron 182, 190, 197, 210, 224, 250, 282, 287, 335, 639, 645, 675, 717, 763, 819, 836, 881, 888, 1036, 1501.
Chemische Fabrik von Heyden 49, 1497.
Chemische Fabrik Javel 941.
Chemische Fabrik List vorm. E. de Haën 1168.
Chemische Fabrik Phoenix, Rohleder u. Co. 34.
Chemische Fabrik Rhenania 177, 470, 473, 479, 537, 544, 550, 553, 613, 658, 674, 680, 717, 818, 842, 919, 1132, 1225, 1372.
Chemische Fabrik Rhenania u. Projahn 41.
Chemische Fabrik Thann 1270, 1271.
Chemische Fabrik Union 650.
Chemische Industrie-Aktiengesellschaft u. Singer 534.
Chemische Industrie-Aktiengesellschaft u. Wolf 560.
Chemische Werke vorm. Byk 222.
Chevreul 620.
Chiaraviglio 1491.
Chonski 20.
Churchill 16.
Ciselet u. Deguide 1500.
Claes 181, 217.
Clapham 68, 69, 70, 1437.
Clar u. Gaier 386, 387.
Clark 95, 109, 112, 451, 686, 1410.
Classen 116, 1400, 1525.
Classen u. Hufschmidt 110.
Claudet 78, 1474, 1475, 1478, 1484.
Claus 41, 307, 366.
Claus, Baranoff u. Hildt 1417.
Claus u. Chance 320, 1416.
Clausius 320.
Clayton 449.
Clayton Aniline Co. 1152.
Clegg 925.
Clément 679.
Clément u. Desormes 6, 61, 361, 983, 984, 1022, 1258.
Clemm, Ad. 1250, 1269, 1362.
Clemm u. Verein chemischer Fabriken in Mannheim 1369.
Clemmer 1437, 1440, 1459, 1473, 1475.
Cloëz u. Guignet 281.
Cloud 111.
Cloude 534.
Clough 1066.
Coates 232.
Coehn u. Benker 321, 1254, 1410.
Colin 209.
Collett 210, 1515.
Collett und Eckardt 283, 530, 599, 610.
Colombano 1033.
Colson 15.
Combes 490, 795.
Compagnie Bordelaise des produits chimiques 209, 229.
Compagnie industrielle des procédés Raoul Pictet 576.
Compagnie Paris de Coul. d'Aniline 1398.
Comte 1523.
Cone 106.
Conidelon Soc. an. 1399.
Conner 483, 555.
Conroy 350, 351, 1136, 1280.
Consoli 49.
Cookson 356.
Corleis 116.
Cornette 1425.
Cornillaux 33.
Cortés 1509.
Cortin 733.
Corvazier 293, 433.
Cottrell 37, 38, 1403, 1411, 1501, 1539.
Coutagne 229.
Couturier 103.
Cowen 559.
Cox 954, 1403.
Cox und die Dupont de Nemours Powder Co. 1252.
Cramp u. Hoyle 232, 234.
Creighton u. Githens 1512.
Crenshaw 521.
Cresswell 1519.
Creutz 1427.
Crookes 232, 233.
Crowder 507, 612, 855, 862, 930, 943.
Crowther, Leach u. Gidden 1036.
Crum 152, 413.
Cumenge 78.
Cummings 1416.
Curtius 702, 1077, 1228, 1386, 1430.
Curtius u. Co. 596, 730.
de Cuyper 1480.

Dafert 143, 1528.
Daguin 1410.
Dalton 322, 327, 341, 361.
Dammer 280, 992.
Daniel u. Römer 530.
Danneel 282.
Dansk Svovlsyre and Superfosfat Fabrik 531.
Darapsky 138.
Darling u. Forrest 239.

Dary 240.
Daub 1313, 1316, 1317.
Daub u. Deuther 1389.
Daubrès 16.
Davidson 736.
Davidson u. The United Alkali Co. 48.
Davis 54, 79, 135, 136, 218, 413, 414, 435, 474, 512, 634, 656, 657, 675, 681, 692, 752, 857, 858, 883, 954, 956, 970, 981, 1029, 1031, 1046, 1047, 1049, 1137, 1432.
Davis u. Foucar 55.
Davy 361, 984, 993, 1022, 1255.
Dawdow 406.
Deacon 626, 1262, 1266, 1409, 1486.
Debassyns de Richemond 7, 636.
Debray 1271.
Debusch 481, 498, 508, 559, 1538.
Deckers 123.
Deimler 851.
Dekker 37.
Délépine 351, 1137.
Delplace 120, 552, 553, 659, 767, 783, 951, 1115, 1117, 1119, 1120, 1146.
Dementoff 49.
Demolon 14.
Dempwolff 1539.
Denigès 1531, 1532.
Dennis 417, 622.
Dennstedt 54, 88.
Dennstedt u. Hassler 88, 96.
Derome 33.
Dervig 742.
Desaga 421.
Desmoutis, Lemaire & Cie 1120, 1127, 1132.
Desmoutis, Quennesen & Cie 1115, 1135, 1136.
Deutecom 1029.
Deutsch 1054, 1434.
Deutsch-Englische Quarzschmelze 1104.
Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt 572.
Deutsche Steinzeugwarenfabrik Friedrichsfeld 849, 889, 1512.
Deutsche Stickstoffindustrie, Aktiengesellschaft 226.
Deutsche Ton- und Steinzeugwerke, Aktiengesellschaft 220, 710, 849, 1103, 1104, 1133, 1184, 1403.
Devarda 148, 152, 1511.
Devilaine 227.
Deville 1265, 1411.
Deville u. Debray 349, 1268.
Deville u. Troost 320.
Dewar 11.
Dewar u. Liebmann 1401.
Dickert 22, 27.
Dieffenbach 280, 1126, 1528.
Dieffenbach u. Moldenhauer 222.
Dieffenbach u. Übel 211.
Dieterle u. Rohrmann 198.
Dinslage 262.
Diorfils 1414.
Dittmar 320, 322, 349, 1058.
Dittrich 97, 120.
Ditz u. Kanhäuser 230, 232.
Divers 954, 980, 1008, 1023, 1024, 1025.
Divers u. Shimidzu 21.
Divers u. Shimosé 1434.
Dixon u. Peterkin 362.
Dobbelstein 226, 230, 237.
Döbereiner 1032, 1256, 1318.
Dobriner u. Schranz 391.
Doeltz u. Graumann 551.
Dohet 534, 549, 1536.
Domergue 13, 58, 59.
Domke u. Bein 319, 328, 329.
Donath 282, 1164, 1528.
Donath u. Frenzel 240.
Donath u. Indra 280, 281. 282.
Donck 321, 1198.
Donnacchie 186.
Donzal 215.
Dorenfeldt 604.
Dornaeus 4.
Doss 16, 64.
Doulton u. Watts 186.
Down 1472.
Dowzard 408.
Drasche 119.
Drebbel 5.
Drecker 924.
Drehschmidt 623, 980.
Drewsen 569.
Dreyfus 197, 1152.
Drinkwater 69, 1029.
Dubois 32.
Ducancel u. Gauthière & Co. 45.
Ducco 530.
Ducktown Sulphur Copper and Iron Co. 559, 669.
Duggan 881.
Duisberg 181, 291, 1488, 1489, 1494, 1496.
Duisberger Kupferhütte 113, 1424.
Dulong 1256.
Dumas 422, 574, 1256, 1258.
Dumont & Frères 534.
Dunlop 755.
Dunn 336.
Dunstan 347.
Dunstan u. Robinson 407.
Dunstan u. Wilson 347.
Dupasquier 1038.
Du Pont 240, 414, 1524.
Du Pont de Nemours Powder Co. 208, 1513.
Dupré 157, 225.
Durand u. Chaptal 458.
Durand, Huguenin u. Co. 716.
Durier 58.
Düron 533, 598, 728, 770, 1155, 1191, 1192, 1193, 1203, 1535, 1542, 1545.
Düron u. Hartmann 1387.
Dusserre 47.
Dwight u. Lloyd 558, 1537.
Dyar u. Hemming 1257.
Dynamit Nobel, Aktiengesellschaft 183, 208, 218, 241, 249, 1325.
Dynamit Nobel, Aktiengesellschaft u. Cross 250.
Dynamite Trust 1325.
Dyson 1168.

Ebaugh u. Sprague 95, 108, 484.
Edeleanu 1539.
Edelmann 1429.
Edmunds 569.
Edwin, Hähnle u. Strasser 1524.
Egells 1081.
Eger 143.
Egerton 204.
Egestoffs Salzwerke 570, 1427.
Eggert 1520.
Eggleston 1419, 1437.
Egly 883.
Ehrenfeld 411.
Ehrlich u. Russ 234, 1522.
Eichhorn 541, 923.
Eichhorn u. Liebig 537, 552.
Eicke 567.

Eidenbenz 407.
Elberfelder Farbenfabriken s. Farbenfabriken.
Elektrische Zinkwerke Duisburg-Hochfeld 1425.
Elektrochemische Werke Berlin 207, 215, 240, 245, 247, 277, 1523.
Elektrochemische Werke Berlin und Rothe 248, 277.
Elektrochemische Werke Bitterfeld 275.
Eliasberg 105.
Eliel 664, 670.
Ellershausen 1420.
Ellice-Clark 1274, 1320, 1337.
Elliott 139, 328.
Ellis 240, 277, 1479.
Ellis, Ellis-Foster Co. u. Parsons 1401.
Ellison 1157.
Elsman 25.
Elton 598.
Elworthy 575.
Emerson 1538.
Encke 544.
van Endert u. König 1430.
Engel 12.
Engels u. Dürre 208.
England 1134.
Engler u. Weissberg 1009, 1010.
Engler u. Wöhler 1278, 1293, 1296.
Englische Alkali-Inspektoren 1107.
Englische Eisenbahnverwaltungen 1206.
Englischer Sodafabrikantenverein 975.
Erban 1019.
Erdmann 159, 401.
Ernest 1537.
Ernst 956.
Erouard 209.
Erzröstgesellschaft Cöln 524, 525, 1184, 1534.
Erzröstgesellschaft Cöln u. van Marke de Lummen 533.
Eschellmann 739, 944, 948, 949, 953, 954, 1323, 1330.
Eschellmann u. Harmuth 587, 1331.
Eschellmann, Harmuth und die General Chemical Co. 1391.
Eschellmann, Harmuth u. Tentelewsche Chemische Fabrik 1333.
Etudes électrochimiques, Soc. an. 240.
Eumorphopulos 1497.
Evers 871, 872, 887, 1081, 1126, 1157.
Ewards 533.
Eyde 260, 261 (s. auch Birkeland u. Eyde).
Eyken u. Leroy 650.

Fabre 45.
Fahlberg u. Iles 95.
Fahrner 448.
Fairweather 142.
Falding 472, 505, 530, 592, 648, 659, 660, 667, 668, 669, 682, 685, 767, 785, 787, 792, 793, 794, 823, 883, 1046, 1174, 1219, 1493.
Falding u. Cathcart 668.
Falding u. Gilchrist 1223.
Fales 1162.
Falkenberg 1504.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. (Elberfeld) 43, 230, 268, 273, 818, 831, 1391, 1396, 1400, 1501.
Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius u. Brüning 206, 213, 216, 240, 276, 285, 1255, 1291, 1329, 1337, 1351, 1381, 1516, 1530.
Farmer 63, 460.
Farmer u. Hardwicke 518.
Farup 1248, 1401.
Faure u. Kessler 1083, 1097, 1115, 1117, 1127, 1131, 1132, 1133, 1136, 1144, 1148, 1149, 1162.
Favre 474, 476, 679, 942.
Fawsitt u. Powell 354, 1143.
Feigensohn 795, 887, 1019.
Feld 43, 44, 60, 137, 451, 1501.
Feldhaus 425.
Fels 663, 726.
Fenaroli 1435, 1515.
Ferguson 159, 160, 328, 1390.
Ferranti 246.
Ferraris 852, 1543.
Ferrum Aktiengesellschaft 1168.
Fikentscher 746.
Finch u. Willoughby 509, 716.
Firman u. Cocksedge 735.
Fischer u. Delmarcel 1413.
Fish 446.
Fichter 282.
Fichter u. Kappeler 282.
Fichter u. Stutz 282.
Filhol u. Lacassin 1031.
Finch 1173.
First National Copper Co. 37.
Fischer, F. 110, 238, 240, 507, 609, 610, 618, 1315.
Fischer u. Braehmer 232.
Fischer u. Henz 238.
Fischer u. Steinbach 293.
Fischer, Hall u. Moore 1156.
Flanagan 1168.
Flasche 569.
Fleck 1417.
Fleischer 36, 1163, 1164.
Fleitmann 572.
Fleming 31, 459.
Fletcher 131, 795, 796, 797, 802, 803, 804.
Flückiger 408.
Flusin 1526.
Föhr 353.
Foerster 240, 1531.
Foerster u. Blich 232.
Foerster u. Koch 202, 1021.
Foldalens Verk 1503.
Folin 88.
Follie 6.
Fölsch u. Co. 143.
Fontenille 1173.
Ford 576.
Fordos u. Gélis 350.
Forster 1193.
Fortier u. Berwick 453.
Fortmann 607, 608.
Foss 1524.
Fourcroy 280.
Fournier 95.
Fowler 534.
Fowler u. Medley 831.
Frank 16, 284, 618, 1253.
Frank u. Caro 270, 284, 1528.
Frank u. Fincke 230, 1521.
Frank und die Siemens-Halske-Aktiengesellschaft 213, 222, 276.
Franke 196.
Frankland 240, 1527.
Frasch 22, 23, 27, 28, 29, 30, 209, 513, 1385, 1397, 1493, 1541.

Frederich 206.
Freeland u. Renwick 559.
Freeport Sulphur Co. 23.
Freiberger Hüttenverwaltung 1040.
Frémy 366, 367, 863, 893, 1416.
Frenzel 1528.
Frenzel u. Drechsel 282.
Frépont 849.
Fresenius 65, 93, 94, 111, 116, 128, 129, 156, 412, 485.
Fresenius u. Bayerlein 147.
Fresenius u. Beck 46, 47, 56, 1502.
Freytag 301, 302, 568.
Fricke 303.
Friderich 215, 1517.
Friedheim u. Nydegger 103, 104, 105.
Friedland u. Ljubobarski 1163.
Friedländer 1412.
Friedrich 15, 1158.
Friedrichsfelder Tonwarenfabrik 818.
Friese 573.
Fritzsche 43.
Fromont 664.
Frühling, Fleming u. Whitlock 36.
Fryer 804.
Fuchs 51, 160, 335.
Fujiyama 1524.
Fulda 864.
Fürstenau 386.

Gaillard 532, 767, 1155, 1188, 1190, 1191, 1192, 1193.
Galetti 124.
Galizische Karpathen-Petroleum-Aktiengesellschaft Bergheim, Garvey u. Gellen 1156, 1161, 1194.
Galletly 1172.
Garbett 5.
Garner 1539.
Garrovay 221, 222, 574, 914, 1254, 1413.
Gasser 1167.
Gaudin 1103.
Gaultier de Claubry 361, 364.
Gaunt, Thomas u. Bloxam 390.
Gautier 1103.
Gavelle 390.
Gay-Lussac 8, 361, 715, 809, 810, 865, 866.
Gazel 771, 1183.
Geber 4, 165.
Geissler 621.
Gellen 1166.
Gelsenkirchen s. Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen.
General Chemical Co. 183, 484, 513, 514, 515, 770, 786, 830, 883, 1253, 1325, 1381, 1382, 1383, 1389, 1539.
General Electric Co. 252, 275, 726, 786.
Gentz 119.
Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein 1423.
Gerber 1174.
Gerdtz u. Strauch 596.
Gerlach 32, 139, 325.
Gerland 576.
Gerstenhöfer 500, 502, 509, 535, 919, 920, 1141.
Gerster 315.
Gewerkschaft Messel 42, 596.
Gewerkschaft Schlägelsberg 1113.
Geyer u. Witter 594.
Gibb 1437, 1438, 1461, 1463, 1470, 1472, 1477, 1478, 1479.
Gibb u. Gelstharpe 1444, 1452, 1476, 1478, 1479.
Gibb, Kestner, Hobsbawn u. Grigioni 1510.
Gibbon 588.
Gibbs 297.
Gilbert 157, 870.
Gilchrist 593, 1219, 1492.
Giles, Roberts u. Boake 217.
Giles u. Shearer 299, 307.
Gill 27.
Gintl 397, 1052.
Giran 311, 322, 339.
Girard u. Morin 71.
Girod 597, 1033, 1056, 1161, 1195.
Glaser 95.
Glendinning 1463.
Glendinnin gu. Edger 99.
Glens Falls Machine Works 1533.
Glock 221.
Glover, J. 356, 439, 444, 454, 810, 872, 873, 875, 876, 922, 1077, 1222.
Glover, H. 1134.
Gluschkow 20.
Gmehling 1407.
Gmelin 984, 993.
Göckel 417, 419, 616.
Godfrey 1537.
Godin 498, 1062.
Goldenberg, Geromont u. Co. 1395.
Goode u. Perkin 407.
Gorbow u. Mitkevich 232, 239, 243.
Gossage 690, 1032, 1173, 1222, 1409, 1436, 1437, 1465, 1468.
Gothard 1037.
Gotthelf 407.
Gottlieb 481, 534.
Gouthière u. Ducancel 33.
Grabe u. Petrén 118.
Grabowski 1481.
Graebe u. Liebermann 1263.
Gräf 144.
Graf Guido Henckel von Donnersmarkhütte 578.
Graffweg 635.
Gräflich von Landsberg-Velen und Gemensche Chemische Fabrik 596, 1037, 1197.
Gräger 105, 1035.
Graham 89, 321, 340, 714.
Grandeau 413.
Grasselli Chemical Company 1382, 1396, 1536.
Grätzel 1412.
Grau u. Russ 231, 243, 279.
Gray 1166.
Greding 596.
Green 1073, 1111, 1160.
Green u. Huncoat Plastic Brick Co. 818, 888.
Green u. Rideal 428.
Greenaway 528.
Grégoire 1052.
Greiner 46.
Greiner u. Friedrichs 415.
Gridley 1087, 1093, 1098, 1111, 1152, 1173.
Griesheim s. Chem. Fabrik Griesheim.
Griess 400, 428.
Grillo 539, 577, 578 (siehe Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals W. Grillo und Schroeder u. Grillo).
Grimm 452.
Grimshaw 1171.
Grindley 1168.

Gritti 26.
Grohmann 240, 252.
Gröndal 497, 1533.
Grosse-Leege 662, 1066.
Grossmann 101, 883.
Grosvenor 1391.
Grueber 1252.
Gruener 11.
Grünau, Chemische Fabrik 218.
Gruner 1436.
Grünewald u. Welsch 533, 557.
Grünhut 392.
Gruskiewicz 423.
Grützner 428.
Guedrias 111.
Guiselin 298.
Guldberg u. Waage 1267, 1290.
Gulden u. Co. 717.
Günther u. Franke 33.
Güssefeld 1225.
Gutbier und Engeroff 1507.
Guttmann 5, 6, 158, 174, 175, 176, 183, 192, 193, 197, 198, 201, 205, 219, 287, 291, 354, 651, 661, 663, 681, 691, 712, 767, 770, 817, 820, 849, 872, 887, 888, 894, 1112, 1223, 1240, 1514.
Guttmann, Camillo 891.
Gutzeit 58, 407, 408.
Guye 208, 222, 232, 233, 234, 247, 248, 864.
Gyzander 88, 91.

Haagn 1002.
Haas 114, 544.
Haber 232, 233, 234, 235, 236, 237, 249, 264, 287, 1021.
Haber u. Grinberg 1278.
Haber u. König 248, 249, 264, 279.
Haber, Koenig u. Platon 234, 237.
Hacker 346.
Hacker u. Gilchrist 711.
de Haën 1399.
Häge 476.
Hagen 147, 304.
Hager 1035, 1058.
Hager-Kramer 57.
Hähner 1410, 1436.
Haldenwanger 1102.
Hale 289.
Hale u. Scott 211, 289.
Hall 37, 38, 44, 534, 1500, 1501, 1539.
Hallock 1399, 1411.
Hallwell 194, 195, 196, 817.
Hals 262.
Halvorsen 205.
Halvorsen u. Norsk Hydro-elektrisk Kvaelstof Kompagni 206.
Hamburger 304, 954, 992.
Hänisch 580.
Hänisch u. Schröder 38, 119, 568, 576, 577, 1318, 1353.
Hannay 701, 716.
Hannetelle 1134.
Hansen 1501.
Hantzsch 320.
Hardringham 533.
Hardwick 1033.
Hargreaves 2, 1482.
Hargreaves, Robinson u. Hargreaves 476, 1482.
Harker 1523.
Harker u. Scott 252.
Harkortsche Bergwerke 692, 769.
Harlan u. Grenshaw 468.
Harmuth 1323, 1330.
Harpf 308, 508, 575, 604, 609.
Harris 509, 532, 549, 1077, 1111, 1160, 1194, 1535.
Harris u. Thomas 1545.
Harris Furnace Co. 532.
Harrison Blair & Co. 1127.
Hart 28, 197, 278, 360, 555, 576, 631, 690, 795, 796, 802, 1082.
Hart u. Bailey 711.
Hartmann 631, 653, 654, 663, 668, 686, 693, 717, 723, 725, 1019, 1156, 1162, 1168, 1192, 1540, 1541.
Hartmann u. Benker 353, 518, 525, 530, 593, 653, 654, 662, 670, 682, 747, 771, 786, 792, 794, 853, 913, 967, 1102, 1103, 1106, 1140, 1155, 1158, 1165, 1182, 1183, 1187, 1191.
Hartwich 140.
Haselhoff u. Lindau 304.
Hasenbach 1362.
Hasenclever 64, 65, 66, 75, 94, 131, 177, 181, 303, 304, 326, 356, 466, 470, 473, 527, 535, 537, 538, 539, 547, 550, 551, 552, 558, 563, 568, 570, 606, 635, 670, 686, 722, 724, 856, 873, 907, 913, 919, 924, 957, 961, 1062, 1065, 1070, 1074, 1077, 1078, 1114, 1132, 1136, 1151, 1238, 1239, 1473, 1486, 1487.
Hasenclever u. Helbig 499, 509, 535.
Hasslinger 56.
Hassreidter 122, 123, 551, 554.
Hassreidter u. Prost 96, 115, 121, 127.
Hassreidter u. van Zuylen 105, 554.
Hattensaur 112, 410.
Hauch 1464.
Hauck 243.
Haughton 770.
Haughtons Patent Metallic Packing Co. 1170, 1171, 1531, 1543.
Haupt 1436.
Hausman 383, 1517.
Häußer 225, 226, 227, 232, 239, 240, 1515.
Häußermann 168, 1399.
Häußermann u. Niethammer 1198.
Hawley 308.
Haworth 568.
Hayden 252, 1523.
Hayes 93, 1057.
Headden 1509.
Heberlein s. Huntington u. Heberlein.
Heckel 58.
Heczko 96, 97.
Hedenström 1542.
Hegeler 529, 544, 547, 549, 550, 551, 1536.
Hegeler u. Heinz 577, 676, 905, 1386.
Hehner 402, 408, 430, 1031.
Heidenreich 91, 114.
Heine 594, 1539.
Heinrici 39.
Heinz 278, 712, 729, 768, 889, 922, 1392.
Heinz u. Chase 717.
Heinz u. Petersen 825, 853.
Heinze 14.
Helbig 217, 243, 467.
Helfenstein 252.
Hellich 137.
Hellsing 42.
Helsingborgs Kopparwerks A. B. 534, 549.

Hemingway 222.
Hempel 295, 425, 609, 621, 624, 981, 982, 1025, 1026, 1027.
Hemptinne 439, 446, 688, 733, 1194.
Henderson 1437, 1456, 1478.
Hene 1523.
Henry 280, 361.
Henry u. Plisson 361.
Henz 1405.
Henzel 1424.
Heraeus 351, 1085, 1103, 1135, 1137, 1138, 1139, 1140, 1373.
Herberts 1428.
Hering 522, 567, 589, 1026, 1027.
Herman 1521.
Hermann 241, 261, 410.
Herre 1108.
Herreshoff 452, 513, 514, 515, 517, 524, 527, 559, 593, 594, 882, 914, 1155, 1381, 1382, 1389, 1403, 1534, 1539.
Herreshoff, H. Nichols u. G. Nichols 1155.
Herreshoff u. The General Chemical Co. 598, 1386.
Herrmann 1169.
Herschkowitsch 281.
Herting 90.
Herting u. Lehnhardt 91.
Herzig 1535.
Hess 660, 662.
Heßberger 264.
Heumann 1497.
Heyking 21.
Heylandt, G. m. b. H. 583.
Heymann 1025, 1026.
Hilbert 1253, 1417.
Hilbert u. die Bayerische Aktiengesellschaft Heufeld 1390, 1397, 1398.
Hilgenfeld 66.
Hill 15, 61, 559.
Hill u. Bulteel 240.
Hills 1481.
Himmelbauer 49.
Hintz u. Weber 88, 89.
Hirsch 160, 190, 220.
Hirt 301.
Hittorf 12.
Hjelt 66, 79, 956, 1031, 1439.
Hlavati 230, 1521.
Hochofenwerk Lübeck, Aktiengesellschaft 1460.
Hochstetter 356, 358, 635.
Hoefling 1544.
Hoel 389.
Hof 1107, 1517.
van 't Hoff 1292.
Hoffmann, J. 13, 1169.
Hoffmann, R. 669.
Hoffmann u. Carlisle 824.
Höfling 664, 676, 891, 1541.
Hofmann, A. W. 136, 1257, 1426, 1427.
Hofmann, P. W. 35, 703, 928, 1097.
Hofmann, H. O. 360, 552.
Höhnel 95.
Hohorst 484.
Hölbling u. Ditz 1398.
Hölbling u. Preiß 240.
Holborn u. Grüneisen 12.
Holden 1209.
Holker 6.
Holloway 35.
Holwech 202, 232, 1021.
Holzhäusel 300.
Hommel 533, 537, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 547, 549, 552, 1113.
Hommel u. Heberlein 543.
Hommel u. The Metals Extraction Co. 830.
Hoofnagle 240, 1523.
Höpfner 1470.
Houghton's Pat. Met. Pack. Co. 1512.
Houzé 1409.
Howard 251, 348, 394, 515, 518, 528, 569, 594, 1134, 1385.
Howl u. Perry 1166, 1546.
Howles 232, 233.
Hoyt 1209.
Hruschau, Sodafabrik, u. Opl 722.
Huber 103, 105.
Hübner 533, 540, 990.
Hufschmidt 110.
Hugershoff 279.
Hughes 1098.
Hulett u. Duschak 88.
Humboldt, Maschinenfabrik 458, 523, 528, 556.
Humphries 453, 577.
Hundeshagen 143.
Hunnybun 1415.
Hunt 453, 715, 1040, 1261, 1436.
Hunt u. Douglas 1436.
Hunt u. Gidden 34.
Huntington u. Heberlein 541, 543, 558, 746, 1537.
Hüppner 792.
Hurford 270.
Hurter 702, 747, 763, 764, 858, 873, 926, 933, 954, 963, 975, 990, 997, 1262.
Hüttenmännisches Institut Freiberg 1501.
Huybrechts 122.
Hybinette 557.
Ilosvay 400, 601, 980.
Imbert 1502.
Imeary u. Richardson 498.
Imray 213.
Industrie-Gas-Gesellschaft 270.
Inglis 953, 954, 955, 981, 1026.
Initiativ-Komitee 240.
Internationaler Vakuum-Eismaschinenverein 1081, 1173.
Internationale Wasserstoff-Aktiengesellschaft Frankfurt 1425.
Isachsen 564.
Ising 665.
Island 240, 252, 1522.
Iwanow 294, 400.
Izidore u. Biscons 825.
Jackson 954.
Jackson (Loring) & Wing 160.
Jacob 574, 1269, 1274.
Jacobs 769, 1412.
Jahn 1244.
de Jahn 183, 1513.
de Jahn u. General Chemical Company 198.
Jalowesz 150.
Jamieson 1532.
Janda 58.
Jannasch 96.
Jannasch u. Richards 91.
Jannek u. Meyer 1138, 1512.
Japp 424, 425.
Jarvinen 92, 103.
Jaubert 1522.
Javel, Soc. an. de prod. chim. 824.
Jene 481.
Jensch 551, 570.
Jentsch 126.
Jetzler 1481.
Jevons 1522.
Johnson 780, 1199, 1412, 1413.
Johnson u. Hutchinson 845.
Johnson, Mathey u. Co. 1115, 1117, 1119, 1146.
Jones 12, 531, 556, 1090, 1514, 1535.

Jones, Morton, Terzier u. die Semet-Solvay Cie. 285.
Jones u. Walsh 518.
de Jong 400.
Jordan 1210, 1530.
Jorrissen 321.
Jouve 398.
Joyce u. La Tourette 155, 1511.
Jullion 1258, 1265.
Junge 360, 1072, 1080.
Jungfleisch 16.
Jungfleisch u. Brussel 13, 41, 300.
Junghann 1509.
Junkers 1204.
Juretzka 551.
Jurisch 65, 67, 79, 119, 364, 470, 506, 567, 747, 860, 875, 975, 1021, 1022, 1023, 1437, 1480.
Jurrissen 1023.
Just u. Heine 303.

Kaesemacher 1194, 1519.
Kaiser 241, 249, 283, 1429, 1529.
Kalbfleisch & Co. 198, 1134.
Kalinowsky, 643, 664, 1512.
Kalinowsky u. Roth 533.
Kander 398.
Karyschoff 878.
Kaserer 282.
Kastle u. McHargue 15, 1404.
Kauffmann 518, 523, 525, 726, 1352, 1391, 1534, 1536, 1542.
Kauffmann u. Kraup 1546.
Kaufmann, L. u. Co. 1197.
Kedesdy 307, 1532.
Kelber u. Schwarz 50.
Kéler u. Farbenfabriken Bayer 282.
Kelley 1228.
Kellner 1428.
Kelsey 1402.
Kelsey, Depue u. New Jersey Zinc Co. 1396.
Kempf 282.
Kendall 1407.
Kenyon & Swindells 1418.
Keppeler 87, 480, 534, 668, 1002, 1278, 1292, 1293, 1294, 1506.
Kerl 1046, 1436.
Kerpely 1465.
Kessler 549, 628, 787, 1110, 1127, 1133, 1152, 1155, 1171, 1174, 1175, 1178, 1179, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1191, 1192. 1193, 1235, 1241, 1545.
Kestner 7, 289, 767, 786, 787, 788, 791, 849, 1081, 1156, 1157, 1182, 1193.
Kettler 224.
Kienlen 941, 1225, 1433.
Kingsley 1500.
Kirchhofer 208, 864.
Kirkby 407, 408.
Kirkham Hulett and Chandler Lim., Hersey and Blake 890.
Kirkman 217.
Kirschner 596.
Kissling 337.
Kitsee 1412.
Kjeldahl 151.
Klages 1513.
Klages u. die Saccharinfabrik-Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List u. Co. 183, 1512.
Klason 56, 60, 117.
Klason u. Mellquist 117, 599, 1434.
Klaudy 240.
Klaudy u. Efrem 1394.
Kleiber 151.
Klemm 1519.
Klencke 599, 884, 902.
Klinger 204.
Klippert 651.
Klute & Ising 830.
Knab 884.
Knapp 13, 606, 919, 1221, 1222, 1223.
Knecht 1511.
Knietsch 311, 313, 314, 317, 318, 322, 324, 340, 343, 346, 347, 355, 391, 392, 396, 1255, 1261, 1264, 1267, 1268, 1269, 1271, 1275, 1280, 1283, 1285, 1287, 1291, 1292, 1296, 1298, 1300, 1303, 1309, 1311, 1314, 1344, 1381, 1382, 1389.
Knocke 921, 1040, 1137, 1259.
Knöfler 101.
Knopf 1545.
Knorr 396, 623.
Knorre 103, 104, 981.
Knorre u. Arndt 980, 982.
Knowles 270, 278.
Knudsen 75.
Kob & Co. 485, 1507.
Koch 115, 277, 1434, 1523, 1524.
Kochmann 240, 252, 281.
Koelsch 410, 485, 1459.
Koene 361.
Koenig 238, 303, 806.
Koenig u. Elöd 238.
Koenig u. Platon 232.
Koerting, Gebrüder 765, 767, 768.
Koerting soc. belge 598.
Köhler 45, 541.
Köhler, Marqueyrol u. Loriette 1511.
Köhler u. Weindel 1400.
Kohlrausch 319, 328.
Kohlrausch u. Schertel 314.
Köhsel 1416.
Kolb 94, 159, 327, 328, 336, 337, 361, 481, 845, 858, 985, 990.
Kolbe 350.
Kölle 527.
König 1523.
König u. Elöd 1523.
Königshütter Berg- und Hüttenverwaltung 1427.
de Koninck 91.
de Koninck u. Prost 124.
Konsortium für chemische Industrie 37, 1410.
Konsortium für chemische Industrie, Askenasy u. Mugdan 1410.
Kopp 138.
Kopp u. Will 299.
Koppers 1508, 1538.
Körting 446, 448,
Kosmann 574, 1428.
Kothny 1437, 1455.
Kowalski 233, 1522.
Kowalski u. Moscicki 242.
Krafft 626.
Krak 92.
Krantz 1540.
Krauch 295, 397.
Krause 1431, 1435.
Krauss 1290, 1337.
Krauss u. von Berneck 1351.
Krauss u. Staehelin 229, 1520.
Krebs 240.
Krehmann u. Ehrlich 347.
Krell 635, 1153, 1155, 1194, 1195.
Kretz 804.
Kretzschmar 692, 1101.
Kroczek 277.

Kroupa 1167, 1546.
Krowatschek 596.
Krüss 433.
Krutwig u. Dumoncourt 506.
Kruyt 13.
Kubierschky 261, 890.
Kuenzi 1416.
Kublemann 1028.
Kuhlmann 280, 440, 680, 715, 806, 845, 864, 873, 1194, 1257, 1490.
Kuhlmann Sohn 1142, 1209.
Kuhlmann, Personne u. Scheurer-Kestner 1432.
Kühn u. Säger 111.
Kühne 1411.
Kulisch 1502.
Kunheim 136, 248.
Kuhrke 530.
Kupferschläger 1046.
Kurth 1081.
Kurtz 1081.
Küster 1295, 1298.
Küster u. Franke 1399.
Küster u. Thiel 90.
Kützer 1167.
Kux 1081.
Kynock & Co. u. Cocking 1197.
Kypke 818.

Lagache 676, 951.
Laing u. Cossins 754.
Lalbin 30, 36.
Lamb 142.
Lamb u. die Allis-Chalmer-Company 144.
Laming 1259.
Lamoureux u. Renwick 1501.
Lampadius 7.
Lamy 1430.
Landsberg 542, 573.
Lang u. Allen 101.
Lang u. Carson 42.
Langbein 138, 142.
Lange 297, 308, 1298.
Lange u. Göpner 1274.
Langhans 1394.
La Provostaye 984.
Lardani und Susini 691, 715.
Lasche 702.
Lasne 1134.
Laudel 733.
Laurent 845.
Laveth u. Rand 232.
Leather & Mukerji 145.
Leblanc 2, 3.
Le Blanc 186, 204, 232, 1019.
Le Blanc u. Krauss 1390.
Lecesne 229.
Leclerc 294.
Lee 240, 252, 1523.
Lee & Beyer 245.
Leeuw 18.
Le Fèvre 5, 241.
Legge 528.
Lehmann 301, 408.
Leithner, Baron 1481,
Lelarge 203, 1391.
Lemaire 1121.
Lemaitre 220, 1101, 1166.
Lemery 5.
Lemoine 486.
Lennox Foundry Co. 1169, 1512.
Léon 1253.
Lepel 231, 241, 267.
Leplay 130.
Lepsoe 117.
Le Roy 1055.
Leutpold 787.
Levi 1502.
Levi u. Migliorini 282.
Levinstein 1108, 1110.
Levy 51, 1503.
Lewis u. Randall 1498.
Leyendecker 635.
Leyland 626.
Libavius 4.
Lichty 310, 320.
Liebe 1433.
Liebig, J. 280, 321, 620.
Liebig, Max 96, 537, 539, 540, 549, 552, 553, 563, 620, 744, 748, 887, 1155, 1276, 1406.
Liebrecht 596.
Lihme 572.
Lihme u. die Grasselli Chemical Co. 714, 1388.
Limb 251.
Linde 202, 269, 286.
Lindemann 622.
Linder 42.
Lint 1498.
Lippmann 4, 158, 636.
List 95, 108, 112, 114, 483, 485.
Littmann 398, 411, 665, 1019, 1020, 1052, 1053, 1054, 1055, 1126, 1434, 1541.
Ljung 615, 1404, 1405.
Lockemann 406.
Loew 282, 1002, 1199.
Löffler 1518.
Lombard 502.
Longmaid 1436, 1437.
Losanitsch u. Jovitschitsch 282.
Lotz 305.
Lovett 981.
Low 108, 115, 124.
Löw 1393.
Lowry 232, 237, 251, 1522.
Löwy u. Klagsbrunn 1193.
Lubarsch 362.
de Luca & Pauceri 319.
Luck 362.
Lüders 1532.
Ludwig 279, 891.
Lumière u. Seyewetz 51.
Lummer-Brodhuhn 430.
Lunge 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 99, 105, 111, 114, 147, 148, 152, 153, 155, 160, 187, 204, 295, 306, 307, 340, 341, 361, 362, 365, 369, 373, 377, 378, 379, 382, 395, 400, 401, 402, 409, 413, 417, 424, 427, 428, 431, 482, 522, 604, 617, 619, 620, 631, 639, 640, 660, 663, 673, 677, 682, 693, 701, 710, 712, 716, 718, 795, 817, 845, 873, 898, 904, 926, 930, 953, 954, 955, 975, 980, 981, 983, 985, 989, 992, 994, 1002, 1008, 1010, 1011, 1013, 1014, 1017, 1018, 1019, 1022, 1023, 1029, 1034, 1062, 1065, 1144, 1155, 1199, 1222, 1224, 1225, 1227, 1229, 1235, 1240, 1274, 1278, 1297, 1303, 1318, 1320, 1337, 1344, 1356, 1365, 1381, 1396, 1432, 1437, 1495, 1505, 1532.
Lunge u. Abenius 1052.
Lunge u. Bänziger 79.
Lunge u. Berl 88, 113, 127, 147, 153, 156, 157, 201, 231, 262, 279, 294, 308, 328, 377, 385, 395, 406, 409, 413, 414, 416, 419, 420, 424, 432, 621, 772, 797, 802, 1011, 1013, 1014, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024.
Lunge, Isler u. Naef 328, 329.
Lunge u. Köhler 136, 157, 280, 855.
Lunge u. Lwoff 402, 428, 430.

Lunge u. Lyte 221.
Lunge und Marchlewsky 160, 161, 292, 373, 414, 424, 956, 980.
Lunge u. Naef 314, 319, 322, 329, 337, 622, 673, 763, 858, 944, 945, 947, 952, 954, 961, 967, 989, 992, 995, 997, 1001.
Lunge u. Neuberg 424.
Lunge u. Pollitt 1288, 1289, 1364, 1370.
Lunge u. Reinhardt 1289, 1290, 1295, 1398.
Lunge u. Rey 158, 160, 162, 389, 421.
Lunge u. Rittener 116.
Lunge u. Rohrmann 697, 701, 712, 786, 820, 885, 897.
Lunge u. Salathe 608.
Lunge u. Ernst Schmid 357, 634, 635, 1072, 1158, 1195.
Lunge & Stierlin 88, 89, 92, 94, 120, 482, 483, 554.
Lunge u. Weintraub 372.
Lütgens 533, 595, 752,
Lütgens u. Ludewig 533.
Lüttgen 664, 727, 757, 887, 906, 1188, 1193.
Lüty 523, 683, 704, 713, 788, 792, 793, 819, 884, 894, 895, 899, 900, 1091, 1093, 1096, 1097, 1238.
Lüty u. Niedenführ 682, 683, 1229, 1231, 1236, 1237, 1238.
Lux 620.
Lyman 451.
Lymn 229, 240, 825, 1530.
Lyte 571, 1034.

Macagno 51.
MacCay 106, 351, 409, 1046, 1137.
MacCrea & Wilson 15.
MacCulloch 70, 75, 78, 499, 873, 917.
Mc Dougall 233, 510, 511, 512, 513, 522, 545, 547, 549, 550, 559, 1069, 1173.
Mc Dougal und Howles 241.
Mc Dougal und Rawson 715.
Mc Farland 777, 1410, 1542.
Mc Fetridge 1391, 1473.
Machalski 20.
Machattie 141.
MacIvor 21.
Mackay Copper Process Co. 1459, 1473.
Mackur 356.
Mackenzie 126, 513, 560, 572, 729, 888, 1073, 1107, 1111, 1157, 1419.
Mackenzie u. McLauchtan 1047.
Mactear 6, 7, 508, 688, 843, 954, 958, 959, 960, 967, 970, 971, 997.
Maetz 458.
Magnus 1257, 1259.
Main, Stevenston u. Mc Donald 222.
Majert 1271, 1394.
Majert u. Messel 1252.
Makowecky 232.
Malétra 452, 498, 500, 502, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 552, 559, 609, 875, 1074, 1490.
Mallard 356.
Malsae 36.
Mammoth Copper Mining Co. 1538.
Manchot 378, 379, 1023.
Manchot u. Huttner 378.
Manchot u. Wilhelms 1278.
Mandl u. Russ 201, 1021.
Manger 806.
Mann 1205.
Mannheimer Verein chemischer Fabriken siehe Verein.
Marboutin & Moulinié 102.
March (Ernst) Söhne 785, 786, 834.
Marchlewski 373.
Marcille 14, 45, 59.
Märcker 157.
Mare 239.
Margueritte 1417.
Marie 351.
Marignac 309, 319, 322, 341, 346, 349, 1203.
Marin 576.
Marlow 671.
Marple Chemical Company 1204.
Marquardt u. Viertel 240.
Marsden 448, 456.
Marsh 402.
Marsh-Berzelius 402, 408, 411.
Marshall 282, 328, 337, 1108.
Marston 282.
Martell 8, 138, 1491.
Martin 101, 116, 485, 497, 553, 1416, 1506, 1538.
Martyn 523.
Marx 138.
Maschinenbauanstalt Humboldt 458, 523, 528, 529.
Maschinenfabrik Augsburg u. Nürnberg 593.
Maschinenfabrik Buckau 208, 596.
Mason 522, 831, 851, 1108, 1182.
Mason & Barry 80.
Mastbaum 86.
Mather 583.
Mathes u. Weber 702.
Mathias 296.
Matignon 241.
Matignon, Trannoy, Urbain, Feige u. Varley 1400.
Matthies 9.
Matthiesen und Hegeler 785.
Mauser 1204.
Mauserwerk 288.
Maybluh 33.
Mayer, E. L. 1475.
Mayer u. Lösekann 116.
Maynard 448.
Mebus 1437.
Mehner 240.
Meiggs 663, 1529.
Meister, Lucius & Brüning 1516.
Ménard-Dez 902.
Mendelejeff 319, 321.
Mène 17, 60, 65.
Meneghini 281.
Menge 1509.
Mennicke 401, 481.
Menzies 1034, 1156.
Merck 294, 295.
Merrimac Chemical Company 1325, 1382.
Merton 529, 533, 547, 549, 550.
Merton Furnace Co. 549.
Merton u. Ridge 529, 534.
Mescher 825.
Messel 136, 314, 409, 599, 1202, 1203, 1264, 1274, 1275, 1276, 1385, 1395.
Messel, Gewerkschaft 42.
Metallbank u. Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt 513, 515, 525, 527,

529, 566, 594, 597, 653, 1387, 1414, 1424, 1518, 1536.
Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellchaft, u. Hans Klencke 1541.
Metallic Compounds Separation Syndicate 593.
Metals Extraction Company 1429.
Meunier-Dollfus 1270.
Mewes 269, 1425.
Meyer, Fr. 123.
Meyer, Franz 1359.
Meyer, J. 50, 398, 1196, 1507.
Meyer, Lothar 157.
Meyer, Ph. 1182.
Meyer, Th. 659, 660, 661, 662, 667, 668, 682, 685, 691, 725, 794, 850, 851, 899, 967, 968, 1002, 1240, 1385.
Meyer u. Gaon 399, 1507.
Meyer u. Jaunel 398.
Michaelis 596.
Michaelis und Schumann 361, 364.
Michel 1114.
Michel und Grandmougin 280.
Milbauer 308.
Millberg 1483.
Miller, C. E. 453.
Miller, E. H. 431.
Millot 282.
Mills 1421, 1519.
Mills, C. T. Packard u. E. Packard u. Co. 665, 1540.
Mineral Point Zinc Company 1381.
Minor 119.
Mitarnowski und Benker 863.
Mitchell u. Parks 240.
Mitscherlich 310, 978, 1256.
Mixter 96.
Moest 277.
Moest u. von Berneck 208.
Mohr 101, 112.
Moissan 14, 1497.
Moldenhauer 1528.
Molinari 1511.
Möller 386, 1386.
Moles 1532.
Mond, Ramsay u. Shields 1278.
Monhaupt 101.
Monier-Preudenberg 592.
Montbaron u. Ducommon-Müller 285.
Montgomery 1510.
Montlaur 240, 1395.
Moore 335, 736, 1505.
Moore u. Hall 190.
Moore u. Wolf 581.
Morancé 1034.
Moranié 1202.
Morden 232, 236.
More 733.
Moreau u. Vinet 411.
Moreveau 280.
Moritz 650, 852, 891, 1540.
Morran 303.
Morton u. The United Alkali Co. 593.
Moscicki 213, 241, 246, 277, 569, 714, 890, 1522, 1527.
Moser 982.
Moss 11.
Mostowitch 553.
Motte 457.
Moulin u. Vandoni 577.
Mourge 1509.
Mühlhäuser 544, 635, 785.
Muir u. Robb 360.
Mulder 298.
Müller, A. 232, 596, 1058,
Müller, E. 204, 217.
Müller, F. C. G. 282, 620.
Müller, R. 364.
Müller, W. J. 103, 104.
Müller von Berneck 1337.
Müller u. Dürkes 103.
Müller u. Spitzer 282, 1529.
Müntz u. Lainé 282.
Müntz u. Nottin 42.
Murphy 1167.
Muspratt 63, 718, 738.
Muthmann u. Hofer 231, 233.
Myhill 1503.

Naef 958, 1389.
Naef s. a. Lunge u. Naef.
Nagel 757, 769, 770, 1404.
Nageischmidt 852.
Nahnsen 111, 112, 113.
Napier u. Tatlock 356.
Nathan, L. M. Thomson u. W. Thomson 213.
Natho 1167, 1249, 1418.
Naville 1222.
Naville, P. A. Guye u. C. E. Guye 205, 241, 247, 1522.
Neale 1272.
Négrier u. Co. 1098, 1101, 1108, 1148, 1151.
Neher 410.
Nemes 87, 534, 553, 557, 653, 662, 682, 683, 684, 685, 723, 861, 901, 1218, 1239, 1506.
Nemethy 446.
Nernst 13, 233, 281, 1019, 1341, 1347.
Nernst u. Brunner 1290.
Nernst u. Jellinek 153.
Neubabelsberger Zentralstelle 247.
Neuburger 232, 234, 240, 244.
Neuendorf 1394.
Neuerburg 1139.
Neumann 643, 717, 792, 794, 900, 901, 1018, 1019, 1391, 1395, 1517.
Neumark 596.
New Jersey Zinc Company 1361, 1382, 1402, 1500.
Newfield u. Marx 413.
Newton 241.
Nibelius 218.
Nichols Chemical Company 515, 535, 593, 883, 1534.
Nichols Copper Co. 1535.
Nickel 105.
Nicklès 1056.
Niedenführ, H. H. 20, 175, 176, 189, 192, 204, 219, 453, 505, 581, 599, 655, 680, 702, 703, 704, 706, 707, 708, 709, 712, 785, 788, 791, 792, 793, 794, 819, 821, 884, 885, 886, 892, 895, 897, 898, 899, 900, 901, 919, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1230, 1231, 1235, 1375, 1376, 1378, 1380.
Niedenführ, Aga 902.
Niedenführ, Olga 528, 663, 690, 713, 889, 913, 968, 1253, 1395.
Niedenführ u. Rohrmann 895.
Nielsen 891.
Nietzki 1431, 1432.
Nikaido 101.
Nilson 1433.
Nishigawa 1495.
Nissenson 121, 122, 1532.
Nissenson und Kettenbeil 121, 123, 124, 126,
Nissenson und Neumann 126, 304.

Nitchie 483, 555.
Nitrogen Company (Société Nitrogène) 270, 278, 752.
Nitrogen-Gesellschaft 270.
Nitrogen Products and Carbide Comp. 286, 818, 1169, 1525, 1528.
Le Nitrogène Soc. an. 211, 230, 250, 274, 1517, 1523.
Nitrures, Soc. gén. 240.
Noaillon 93.
Nobel 1112.
Nobel's Explosive Co. 1169.
Nobel und Fahrenbach 1252.
Nobel, Gebrüder 1325.
Nodon 1513.
Noll 831.
Nöllner 145.
Nonnet 577.
Norddeutsche Chemische Fabrik Harburg 660.
Nordin 44.
Nordyke u. Marman 282, 1391.
Nörrenberg 923, 1056, 1208.
Norrington 469.
Norris u. Fay 118.
Norsk Aktieselskab for Elektrokemisk Industri and Halvarsen 244, 914, 1410.
Norsk Hydro-elektrisk Kvaelstofaktieselskab 189, 206, 212, 240, 268, 275, 278, 1081, 1108, 1161, 1169, 1198, 1255, 1515, 1518, 1525, 1544.
Norsk Aktieselskabet und Halvarsen 205.
Norton 651, 771, 1537.
Nürnberger Konsortium f. elektro-chemische Industrie 42.

O'Brien 518, 527, 546, 592, 741, 787, 792.
Oddo 18, 19, 310, 452.
Oddo u. Anelli 320.
Odén 13, 1497.
Oehlrich u. Co. 1325.
Oelker 1512.
Oesterheld 281.
Oetling 208.
Offerhaus 1533.
Ogata 301.
Oggersheim, Maschinenfabrik 849.
Okerhütten 1222, 1223.
Oknow 61.
Olivier 62, 142, 1051.
Olivier & Perret 498, 502, 920.
Opl 722, 723, 725, 1313.
Opländer 733.
Oppler 1205, 1208.
Orloff 285, 398.
Orkla 1503.
Orong Grube 1503.
Orsat 620, 621, 622.
Osborne 92.
Ossa 139, 140.
Ost 304, 682.
Ost u. Wehner 304.
Osterberger und Capelle 1202.
Österreichischer Verein (Aussig) 285, 1514, 1516, 1520, 1529.
Ostreijko 1163.
Ostwald 186, 275, 281, 283, 284, 286, 1001, 1002, 1169, 1267, 1276, 1277, 1341, 1528.
Otto 327, 328, 1433.
Otto u. Löwe 1035.
Owe 642.
Oxland 523.

Pacottet 581.
Paepe 401.
Palaschkowski 41.
Panichi 1498.
Pannertz 150, 152.
Pape 552.
Parchow 142.
Parent 533, 770, 915, 933, 1455.
Parker 218.
Parodi 16, 26.
Parr 95, 108.
Parsons u. Stewart 406.
Pasques 727.
Paternò u. Mazzuchelli 13.
Patterson u. Cheney 1361, 1383.
Pattinson 68, 69, 70, 74, 75, 78, 88, 89, 90, 124, 1052.
Pattinson u. Dunn 88, 90.
Pattinson u. Redpath 125.
Paul u. Tromblee 448.
Pauli 156.
Pauling 207, 208, 212, 220, 228, 241, 253, 255, 256, 276, 770, 881, 1516, 1524.
Pauling u. Chem. Fabrik Gladbeck 240.
Pauling u. Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen siehe Salpetersäure-Industriegesellschaft.
Paur 1423.
Pavlitzek 889.
Pawlikowski 223, 251.
Payen 339, 761, 865, 919, 1087, 1097, 1121, 1222, 1223, 1224, 1258.
Péclet 795, 802.
Pellet 91, 300, 1511.
Peligot 985, 986, 988.
Pelloggio 1058.
Pelouze 94, 412, 481, 1051, 1258.
Pelouze u. Frémy 985.
Pemberton 940.
Peniakoff 572.
Penniman 1096.
Pennsylvania Salt Manufacturing Co. 39, 525.
Penarroyna, Soc. minière 529.
Perceval, Vickers & Co. 1097.
Perino 1428.
Perkins 260.
Perlick 239, 1528.
Perret 62, 63, 500, 513, 539.
Perret u. Olivier 493.
Perry 137, 1418.
Persoz 715.
Petersen 240, 540, 668, 682, 685, 723, 727, 861, 888, 901, 902.
Petersen u. Ising 651.
Petrie 442, 715, 1258, 1261, 1265.
Petries 1409.
Petschow 786.
Pettenkofer 979.
Peuchen u. Clarke 1198.
Peyton 888.
Pezzati 742.
Pezzolato 1482.
Pfannenschmidt u. Moss 1545.
Pfaul 530.
Pfaundler 322, 341.
Pfaundler und Pölt 332, 349.
Pfeffer 1208.
Pfeifer u. Fleischer 1165.
Pfeiffer 51, 54, 856.

Pfeiffer u. Blanck 1498.
Pfennings Erben 229.
Phalen 1494, 1505.
Phelen 16, 30.
Phillipps 240, 1256, 1257, 1258, 1263, 1268, 1437, 1438, 1474, 1475, 1478.
Phillips u. Bulteel 227.
Phipson 487, 1432.
Pickering 321, 322, 328, 339, 346, 347.
Pictet 228, 308, 339, 576, 583.
Pierron 546, 680, 682, 717, 1101, 1223, 1261.
Pilath, Bolland u. Selker 1164.
Piloty u. Schwerin 368.
Pintsch 246.
Pintsch (Julius), Aktiengesellschaft 1401.
Pintsch, Strache u. Hiller 1508, 1538.
Piria 1259, 1262.
Pitkin 356.
Plath 209, 289, 785, 786, 793, 849.
Platten 110.
Plattner 607, 1261, 1262, 1365.
Playfair 588.
Plummer 60.
Pohl 741, 752, 880, 1103, 1104, 1105, 1133, 1184.
Poley 768.
Pollack 623, 982.
Polony 1415.
Polysius 497, 1420.
Polzenius 240.
Pommerensdorf-Stettin (Aktiengesellschaft) und Schuler 183.
Pont de Nemours Powder Co. 40.
Porta 158.
Porter 11, 676, 967, 1312, 1394.
Potut 752, 754.
Poussin 260.
Pough 23, 30.
Prals 316.
Pratt 663, 691, 733, 951, 1182.
Pratz 396, 1408.
Precht 571, 662.
Prelier 1249.
Prentice 176, 177, 1115, 1199.
Presser 251.
Price 228, 249.
Priestley 231, 620.
Prim 239.
Primavesi 768.
Pringle 981.
Pritchard u. United Alkali Company 1081.
Procédés Laval, Soc. mét. 39, 48.
Proelss 682, 1193.
Proelss u. Hall 1158.
Projahn 41, 598, 1387, 1400.
Prost 360, 551.
Prost u. Balthasar 128.
Prost u. Lecocq 119.
Prost u. Winewarter 107.
Protinganz 13.
Provostaye 361, 365.
Prud'homme 1414.
Püning 596.
Pützer 159, 160.

Quartaroli 1511.
Queneau 540, 1536.
Quennessen 351, 1137.
Quinan 903, 1145.
Quincke 11, 13, 65, 85, 527, 1382, 1389.

Rabe 386, 393, 394, 616, 664, 692, 767, 770, 789, 790, 792, 793, 795, 806, 887, 967, 968, 1232, 1375, 1376, 1377, 1378, 1380, 1405, 1543.
Raffo 13.
Raffo u. Manzini 13, 50.
Raffo u. Rossi 1497.
Ragosine u. Dworkowitsch 1248, 1406.
Rahtjen 717, 1386.
Ramann u. Sorauer 304.
Ramén u. Beskow 534, 1448.
Rammelsberg 361.
Rammelsberg u. Philipp 367.
Ramsay 245, 275, 954.
Ramsay u. Cundall 362, 1013.
Ramsbottom 804.
Rasch 241.
Raschen, Imison u. United Alkali Co. 1036.
Raschen, Wareing, Shores und United Alkali Co. 1036.
Raschig 103, 104, 105, 153, 204, 217, 231, 279, 366, 377, 378, 379, 426, 617, 723, 795, 818, 912, 953, 954, 991, 992, 994, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1013, 1016, 1014, 1015, 1017, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1513, 1543.
Rath 1275.
Rawson 1463.
Rayleigh, Lord 232, 233, 241.
Raymundus Lullus 165.
Raynand u. Pierron 1385, 1388.
Rayner u. Crookes 570.
Read 56.
Rebling 361.
Recke 1188.
Redepenning 557.
Reese 593, 1058, 1361.
Reese und die Dupont de Nemours Powder Co. 1387.
Regnault 12, 342, 343, 486, 763, 764, 807.
Reich 6, 106, 156, 308, 588, 613, 617, 618, 619, 1262, 1378.
Reichling 600, 1540.
Reid-Donald Steam Company 1546.
Reidemeister 588.
Reimen 114.
Reinders u. Cats 281.
Reinsch 306, 406, 407, 1417.
Remmert 1388.
Renson 144.
Renwick 533, 557.
Retter 674, 952, 961, 962, 966, 990.
Reusch 80, 525, 821, 1114, 1495.
Reuss 567.
Reuss u. Schroeder 304.
Reuter 102.
Rey 94.
Reynolds u. Taylor 165, 1025.
Reynoso 1411.
Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-Aktiengesellschaft 821.
Rhenania s. Chemische Fabrik Rhenania.
Ribbertsche Braunkohlen- und Tonwerke 818.
Rice 741.
Ricevuto 353.
Richard 7, 1455.
Richards 269.

Richards u. Hoover 1497.
Richards u. Parker 88.
Richardson 408, 453.
Richardson u. Watts 1221.
Richert von Koch 240, 251.
Richter 308, 1026.
Richters 486, 691, 1423.
Ricketts u. King 497.
Ridge 534, 547.
Riedel 67, 1002, 1005.
Riegler 101, 401, 428.
Riemann 1428.
Riesenfeld 1254, 1413.
Riley u. Barnes 1047.
Rippert 567.
Rissmann-Rübel 1537.
Rivers 139.
Robb 1260.
Roberts 251.
Robertson 639.
Robinson 635, 1166.
Rocasolano 32, 49.
Roder 1167.
Rodwell 4.
Roebuck 5.
Rohmer 286, 1529.
Rohrmann 187, 710.
Rommenhöller und Luhmann 218.
Roos 30.
Rosch, Keller und die Badische Anilin- und Sodafabrik 269, 273.
Roscoe 322.
Rose 361, 365, 1023.
Rosenheim 406.
Rosenlecher 386, 390.
Ross 32.
Rossi 214, 241, 252, 277, 278, 1523.
Rossiter 453.
Rössler 14, 15, 573, 1409.
Röstvangen, Aktiengesellschaft 1504.
Rothe 115.
Rubricius 1507.
Rudeloff 871, 872.
Ruff u. Graf 11, 13.
Rupp 428.
Ruppin 88, 92.
Russ 232, 237, 249, 253.
Russ u. Ehrlich 215, 243, 244.
Russ u. Pokorny 215.
Russell und Smith 1279, 1297.
Ruthenburg 40.

Sabatier 153, 378, 1025.
Sacc 145.
Saccharinfabrik Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List u. Co. 183, 534, 1512.
Sache 770.
Sacher 88.
Sachsenberger Aktien-Maschinenfabrik 48, 451.
Sächsisch-Anhaltische Armaturenfabrik 851.
Sächsische Tonwerke Aktiengesellschaft 888.
Sackur 324, 1279, 1288, 1309.
Saeger-Brown 544.
Saint-Gobain, Chauny & Cirey 813.
Sala 4.
Salessky 915.
Salom 1413.
Salomon 425.
Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen 207, 208, 213, 214, 228, 253, 255, 256, 276, 1166, 1517, 1523.
Sanborn, McMahon, Overbury u. Young 40.
Sander 1531.
Sandola 1023.
Sanfilippo 27, 32, 1499.
Sanger u. Black 408.
Santa 692, 769.
Saposchnikoff 165.
Saposchnikoff, Gudema u. Kutowi 232, 238.
Saroson 50.
Sarrasin 532, 1420, 1535.
Saubermann 1395.
Sauer 96.
Sauerbrey u. Wünsche 886.
Sauerschnig 1022.
Saunders 883.
Savage 451.
Salvesberg 1425.
Scagliarini 1528.
Scagliarini u. Casali 282.
Schäfer 93.
Schäfer u. Budenberg 758.
Schaffner 26, 115, 121, 123, 504, 505, 874, 1430, 1431, 1436, 1437, 1460.
Schall u. Stickstoffwerke, Aktiengesellschaft 1516.
Schäppi 57.
Schärtler 291.
Scheftlein 1523.
Scheibe 593.
Scheitlin 240.
Schellhaass 182.
Schemfil 1249.
Schenck 310, 311, 480, 534.
Scherb 850.
Scherfenberg 531, 533, 887, 888.
Scherfenberg und Prager 207, 533, 594, 767, 770.
Scherfenberg-Röstöfen-Gesellschaft 549.
Schertel 319, 328, 673, 700, 966, 990.
Scheuer 231.
Scheurer-Kestner 73, 351, 490, 500, 567, 604, 607, 608, 609, 612, 620, 631, 642, 669, 687, 759, 760, 777, 804, 871, 909, 920, 1051, 1085, 1098, 1123, 1134, 1135, 1136, 1148, 1149, 1221, 1222, 1223, 1224, 1270, 1272, 1416.
Scheurer-Kestner u. Rosenstiehl 486, 488.
Schick 1395.
Schiffner 1500, 1539.
Schildhaus u. Condrea 575.
Schindelmeiser 406.
Schlamp vom Hofe u. Co. 1403.
Schlarb 273, 274.
Schleicher 1204.
Schlesische Aktiengesellschaft für Bergbau- und Hüttenbetrieb 578.
Schliebs 729, 793, 1541.
Schlippenbach 530, 586.
Schloesing 267, 277, 412, 1511, 1527.
Schloesing-Grandeau 148, 156.
Schlossberg 891, 1105.
Schlötter 104.
Schmersahl u. Bouck 1261.
Schmidl 900, 901.
Schmidt, A. 144, 145.
Schmidt, E. 398.
Schmidt u. Böcker 204.
Schmidt u. Desgraz 1429.
Schmiedel 682.
Schmieder 541, 549.
Schmidt 1423.
Schnabel 241, 567, 572, 1300, 1315, 1318.
Schnedermann 1040.
Schneider 1257, 1258, 1330, 1471.
Schneller u. Koelsmann 239.
Schnorf, Gebrüder 502, 631, 688, 755, 990, 1137, 1362, 1421.

Schobner 891.
Schoellkopf u. Co. 1371, 1382.
Schofield 1096.
Scholtz 102.
Schönbein 280, 281.
Schönewald 282.
Schönherr 242, 249, 260, 262, 263, 264, 267, 268, 269, 277, 1524, 1526.
Schönherr u. Brodé 269.
Schönherr u. Hessberger 240, 1523.
Schönherr u. Neuberger 240,
Schopp 890.
Schott 122, 123, 567, 1416.
Schrattenbach 1243.
Schreiber 1113.
Schroeder 185, 302, 583, 1269, 1273, 1352, 1356, 1358, 1360, 1361, 1406.
Schroeder und die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Grillo 1352, 1355, 1358, 1359, 1362, 1381, 1407.
Schroeder und Grillo 1490, 1493.
Schroeder u. Haenisch 1269, 1273, 1314, 1339.
Schroeder und Schertel 303.
Schroeder u. Schmitz-Dumont 304.
Schubert 940.
Schuberth 1248.
Schuler 182.
Schultz, F. 1029, 1055.
Schultz-Sellack 309, 310.
Schultze und General Chemical Co. 215, 1253.
Schulz, Ferd. 433.
Schulz u. Low 124, 125.
Schulze, H. 1251.
Schulze-Berge 1406.
Schürman und Böttcher 112.
Schütte and Koerting Co. 450, 768.
Schütz 540, 550, 551, 1059.
Schützenberger 306.
Schwab 1110.
Schwab und H. Greene & Sons 713.
Schwarz 280, 1035, 1419.
Schwarz u. Lourié 1424.
Schwarzenberg 600, 733, 763, 772, 776, 824, 868, 943, 1221, 1222, 1223, 1224.
Schweiz. Verein analytischer Chemiker 47.
Schwedisches Nitro-Syndikat 1193.
Scott 232, 240, 252, 259, 260, 298, 300, 1110, 1523, 1524, 1526.
Scott u. Meyer 49.
Seaman 125.
Sebelien 1503.
Sébillot 556, 1390, 1410.
Sébillot u. Mauclaire 1390.
Seckendorff 1168, 1417,
Seeck 1540.
Seelhorst u. Simmermacher 262.
Seger 805, 806.
Seidell u. Meserve 1532.
Selas, Aktiengesellschaft 1536.
Selmi 1035.
Semper u. Michels 138.
Sénez u. Giniez 251.
Serpek 1528.
Sestini 282.
Setlik 386, 392, 394.
Seybel 136.
Seybel u. Wikander 406, 409, 410.
Seydler 304.
Shanks 1417.
Shields 593.
Shumacher 93.
Siebert 252, 1134.
Siemens, C. W. 1465.
Siemens, Gebrüder 241.
Siemens, O. 1416.
Siemens u. Halske 246, 249, 280, 1429, 1527.
Silberberger 88, 92, 98, 99.
Simmersbach u. Schulz 1424.
Simon, A. 849.
Simon, C. 849.
Simon 626.
Simons 528.
Simpson u. Parnell 562.
Sinding-Larsen 205.
Sinding-Larsen u. Storm 1521.
Sjöstedt 61, 606, 613.
Skey 1051.
Skoglund 198, 201, 878.
Smith, A. 1127.
Smith, Angus 86.
Smith, H. A. 588, 659, 943, 957, 966.
Smith, H. G. 91, 93.
Smith, N. 282.
Smith, P. S. 40.
Smith u. Brownlee 13.
Smith u. Carson 13.
Smith u. Holmes 13.
Smith, Holmes u. Hall 13.
Smith u. Savage 1077.
Smits 13.
Smits u. de Leeuw 13.
Snelus 1478.
Société Battaille et Piperaut 1536.
Società Iberica del Azoe 260.
Société d'Eclairage 1499.
Société le Nitrogène 941.
Société Norvègienne de l'Azote 260, 277.
Société des Poudres et Nitrates 1520.
Société St. Gobain 1490.
Société Générale des Nitrures 1530.
Société Vieille Montagne 545.
Södermann 225.
Sohlmann u. Lundholm 212, 213.
Sohlmann u. Wilson 1194.
Solvay u. Co. 1081.
Somermeier 61.
Somerville 485.
Sonstadt 1249.
Sorauer 304.
Sorel 61, 343, 344, 373, 506, 693, 736, 748, 764, 805, 807, 857, 860, 861, 863, 910, 912, 925, 927, 930, 944, 947, 949, 950, 954, 961, 963, 964, 965, 966, 997, 998, 999, 1001, 1029, 1219, 1239, 1240.
Southern Electrochemical Company 256, 1525.
Soxhlet 47.
Soy 582.
Sparre 208, 276.
Spence 498, 518, 522, 544, 1481.
Spence & Sons 819.
Spencer, Chapman u. Messel 1271.
Spencer, Kellogg & Sons 1402.
Spinzig u. Hommel 532, 1534, 1536.
Spinzig u. Wannag 1473.
Spirlet 528, 1536.
Spitta 570.
Spitzer 243, 246.

Spottiswoode u. Dewar 232.
Sprengel 757, 762, 839.
Spring 13.
Squire 1264, 1267, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1320.
Squire u. Messel 1264, 1266, 1271.
Stahl 81, 439, 440, 444, 855, 943, 1030, 1038, 1077, 1080, 1228, 1241.
Standard Oil Co. 1166, 1370.
Stanes u. Rogé 1415.
Stange 1157, 1172.
Starck 34, 733, 1243, 1244, 1245, 1246, 1263, 1269, 1270, 1325, 1406.
Starck, Gebrüder 1314.
Staßfurter Chemische Fabrik 472.
Staub 716.
Stavenhagen 231.
Steaua Romana Petroleum Co. 1165, 1325.
St. Beuve u. Marcounet 531.
St. Claire-Deville 1086.
Stebbins 452.
Steel 57.
Steel Barrel Company 1210.
Steele 605.
Stefano 306.
Steinbrecht 888.
Steinmetz 240, 243.
Steinschneider 4.
Steuber u. Co. 729, 882.
Stewart u. Greaves 1509.
St. Gobain, Société de 35, 857, 892, 907, 1239, 1422.
Stickney 36.
Stinville 933.
Stöckhardt 302.
Stoddart 1172.
Stoffmehl 1107, 1194.
Stokes 61, 106, 1507.
Stolba 1432.
Stolberger Akt.-Ges. für Bergbau usw. 540, 884.
Stolberger Akt.-Gesellsch., Borchers u. Graumann 540.
Stölzel 1472.
Stolzenwald 506, 1155, 1163, 1165, 1184, 1191.
Stone 1358, 1359, 1361, 1387, 1389, 1402.
Stone u. Waring 126.
Stora Kopparbergs A. G. 1325.
Stout 534, 1535.
Strong 237.
Stroof 154, 749, 826, 837, 1115, 1117, 1201.
Strutt 237, 281, 1522.
Strype 783, 972.
Strzoda 1155, 1171.
Stuart-Bailey 282, 285.
Stutzer u. Guye 262.
Suler 1313, 1491.
Sulman, Picard u. Broadbridge 143.
Sulphur Mines Company of Virginia 521.
Sulzberger 1401.
Summers 1520, 1524.
Surcouf 1410.
Sutcliffe 1418.
Sven Odén 50.
Swan 796, 802.
Sweeting 557.
Swenson & Co. 23.
Swinburne 36.
Szigeti 1542.
Sznajder 484.

Tafto 531.
Taix u. Co. 62.
Taraud u. Truchot 863, 1544.
Tarbell 411.
Taune u. Papenbruch 240.
Tarugi u. Bianchi 100.
Tate 1093, 1098, 1168, 1171.
Tatlock u. Thomson 305.
Taurel u. Griffet 59.
Tausent 232, 237.
Teed 1055.
Teed, Sulman u. Picard 40.
Teichmann 308.
Teisset u. Prat 1182, 1192.
Telle 102.
Tennant 920, 1437.
Tennant, Sons u. Co. 1546.
Tennessee Copper Co. 559, 668, 669, 1382.
Tentelewsche Chemische Fabrik 587, 690, 1313, 1323, 1325, 1326, 1328, 1330, 1332, 1381, 1382, 1491, 1492.
Terrell 576.
Terrell, Hogg u. Tomlinson 686.
Teschemacher u. Smith 99.
Tessié du Motay 280.
Thalau 14.
Thalheim 1279.
Thalin 453.
Thanu s. Chemische Fabrik Thann.
Tharand u. Truchot 956.
Tharsis Sulphur and Copper Co. 1435, 1441.
Thénard 1256.
Thermal Syndicate Ltd. 1104, 1107, 1159.
Thiel 92, 120.
Thilo 339, 1478.
Thiogen Company 39.
Thirion 567.
Thomas 26, 31, 552, 770, 1105.
Thompson 1390.
Thomsen 15, 63, 297, 1341.
Thomsen Chemical Company 1502.
Thomson 306, 311, 321, 347, 1039.
Thonesen u. Tharaldsen 232, 240, 241.
Thorn 1039.
Thornthwaite 1258, 1260, 1265.
Thorp 572.
Thorpe 406, 474.
Thorsell 534.
Threlfall 1434.
Thum 1024.
Thwaites 1429.
Thyss 692, 693, 699.
Tiede u. Domke 238, 1522.
Tilghman 1415.
Tillmans u. Sutthoff 400.
Timar 250.
Timm 528, 1537.
Tinel 502.
Titus u. Barenscheer 553.
Tixier 1482.
Tjadew-Möddermann 1057.
Tod 1035.
Todd 62, 978.
Tofani 230.
Tone 883.
Tonwarenfabrik Bad Nauheim 883.
Torley u. Matter 1518.
Tour de Breuil 27.
Tower 155.
Towers 1033.
Traine u. Hellmers, Wever u. Brandenburg 183, 1519.
Traube u. Biltz 282, 1528.
Trautz 153, 977, 1006, 1007, 1010, 1017.
Treadwell 94, 105, 115, 402, 408.
Treadwell u. Koch 116.
Treadwell u. Wegelin 1511.
Trenor u. Co. 702.
Trey 1418.
Trobridge 186.

Trogo 543.
Tromblee u. Paull 1383, 1533.
Troost 406.
Truchot 59, 91, 119, 1534.
Trueman 1260.
Tufts 451.
Turner 144.
Twaddell 324, 325.
Tyers, Hedley u. die United Alkali Co. 42.
Tyndall 1361.
Tyrer 403, 408.

Übel 144, 177, 180, 181, 182, 197, 211, 217, 1414, 1509, 1512.
Übel u. Wikander 1509.
Uebbing 1430.
Uhde u. Dieffenbach 1528.
Uhlmann 87, 481, 1506.
Ulsch 148, 150, 413.
Union, Chem. Fabrik 771.
Union Sulphur Company 23, 29, 30.
United Alkali Company 476, 820, 913, 1407.
United States Chemical Company 941, 1035, 1036.
United States Steamboat Inspection 1407.
United States Geological Survey 1499.
Urban 49.
Urbasch 1499.
Ure 327.
Uschkoff u. Co. 1325.
Usiglio u. Dony 498.

Vadner 572, 1501.
Vail 23.
Valentiner 174, 184, 193, 194, 196, 197, 209, 1514.
Valentiner und Gontard 1514.
Valentiner u. Schwarz 182, 214.
Van Arsdale 1473.
Van Denberg 1412, 1417.
Van 't Hoff 1003.
Vapart 458.
Vaton u. Zuaznavar 33.
Vaubel 103.
Vauquelin u. d'Arcet 327.
van der Veen 11.
Veitch 1096.
Veley 159, 357.
Veley u. Manley 159, 160, 346.
Venable 397.
Vender 248, 902.
Verbeek 806.
Verein für Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands 1510.
Verein chemischer Fabriken in Mannheim 209, 215, 1036, 1255, 1291, 1362, 1370, 1396, 1517, 1528, 1530.
Vereinigte Dampfziegeleien und Industrie-Aktiengesellschaft 888.
Vereinigte Tonwarenwerke Charlottenburg 289, 710. 778, 789, 835, 880.
Vergara 145.
Vermorel u. Dantony 50.
Verstraet 690, 715.
Viailleix u. Perrin 1110, 1133, 1184.
Vieille Montagne, Soc. 545, 1537.
Vietinghoff-Scheel 206, 211, 225, 274.
Vilstrup 111.
Vincent 27.
Vivian 38.
Voelker u. Co. 1105.
Vogel 1498.
Vogel, Società 171, 742, 757.
Vogt 76, 222, 736, 780, 804, 920.
Vogtherr 151.
Volberg 691, 818, 890.
Volhard 107, 157, 426, 483.
Volney 184.
Volz 1514.
Vorster 747, 873, 906, 909.
Vorster u. Grüneberg 288, 1208, 1209.

Wachtel 864.
Wackenroder 1051.
Wacker 45, 1199, 1411.
Wade 1539.
Wagener 250.
Wagenmann, Seybel u. Co. 531.
Wagner 148, 267, 1004, 1418.
Waimarn 1497.
Waldbaum 210.
Walker 123, 557.
Walker u. Carter 522.
Wallace 1249.
Wallace u. Wassener 270.
Walter 27, 36, 44, 48, 340, 470, 523, 806.
Walter u. Böing 689.
Walter u. Wiegand 733.
Walther 44.
Walther, von u. Chemische Industrie-Aktiengesellschaft 1534.
Wanklyn 620.
Wanklyn u. Robinson 349.
Warburg 264.
Warburg u. Leithauer 232, 245, 279.
Ward 5, 688, 690, 694, 699.
Waring 124, 126, 127.
Waring u. Breckenridge 1056.
Warington 397.
Warmbrunn, Quilitz u. Co. 733.
Warren 530.
Warunis 95.
Wassmer 232, 240, 252, 1522.
Waters 93.
Watson 482, 596, 977, 1497.
Webb u. Co. 1097, 1108, 1110, 1111, 1171.
Webb u. Webbs Patent Limited 1111.
Weber 310, 311, 312, 361, 364, 365, 366, 369, 904, 953, 961, 986, 987, 988, 989, 994.
Weber u. Schreiber 232, 240, 241.
Wedekind u. Co. 1417.
Wedding 1451, 1452.
Wedding u. Ulrich 1437, 1439.
Wedge 525, 526, 527, 569, 862, 925, 1162, 1494, 1534, 1537, 1541, 1543.
Weeks 1418, 1473.
Weeren 39.
Wegelin 1511.
Wegscheider 1268.
Wehrle 7.
Wehrle u. Braun 62.
Wehrheim 1528.
Weiler-ter-Meer 1325.
Weilnböck 270.
Weimann 50.
Weith 280.
Weldon 1427, 1472.
Welter 458.
Weltzien 361, 364.
de Wendel 227.
Wendriner 285.
Wenmaekers 1389.
Wentzki 377, 378, 664, 727, 1021, 1022, 1023, 1026, 1027.

West 1168.
Westdeutsche Thomasphosphatwerke 227, 245.
Westergren 494.
Westmoreland 114.
Wetzig 85.
Whalen 453.
Wheatley, Sheldon und Tomlinson 889.
White 27, 31, 1513.
White u. Rickmann 1210.
Whitehead u. Gelstharpe 1050.
Whitlock 36.
Whitney 727.
Wieland 1297, 1298.
Wieler 304.
Wielogalski 240, 252, 1524, 1527.
Wielogalski u. Schönherr 240.
Wiesler 241.
Wigg 1481.
Wigg, Steele u. Wigg 1480.
Wikander 1428.
Wilisch 887.
Wild 835.
Wildenstein 94, 99, 102, 554.
Wilhelmi 230, 713, 888, 1392.
Wilke 1371, 1407.
Wilke u. Weidig 1242.
Will 1127, 1199.
Willett 1134.
Williams 33.
Willson u. Haff 216.
Wilsing 101.
Wilson 626, 1110.
Windus 914.
Winkler, C. 7, 19, 304, 314, 349, 361, 362, 365, 369, 370, 372, 386, 388, 415, 558, 570, 615, 620, 621, 858, 875, 904, 982, 986, 988, 989, 990, 993, 1262, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1274, 1279, 1300, 1313, 1314, 1315, 1317, 1318, 1337, 1371, 1392.
Winkler, L. W. 402, 409, 572, 1533.
Winogradsky 282.
Winsloe u. Hart 675, 711.
Winteler 160, 183, 528, 1053, 1255, 1300, 1313, 1371.
Wischin 1330.
Wislicenus 279, 304, 564, 565, 566.
Wislicenus u. Isachsen 564.
Wiss 639.
Wissek 1164, 1165.
Wissenschaftlich-technische Reichsanstalt 1114.
Withers u. Ray 400.
Witt 231, 242, 257, 296, 362, 450.
Wittorf 362.
Woat 67, 702.
Wocke 530.
Wöhler 13, 281, 1260, 1263, 1296, 1365, 1431, 1432.
Wöhler, Foss u. Plüddemann 1296.
Wöhler u. Mahla 607, 1259, 1260, 1265, 1278, 1400.
Wöhler, Plüddemann und Wöhler 1294, 1297, 1398.
Wolcott 1523.
Wolf 198, 285, 1392, 1543.
Wolf-Burkhardt 1105.
Wolfenstein und Boeters 210.
Wollaston 1086.
Wolters 1073, 1168, 1250, 1251.
Wood 240.
Woodruff 23.
Worden u. Motion 328.
Wrampelmeier 1398.
Wrany 1244.
Wright 37, 588, 604, 612, 677, 1221, 1222, 1224, 1226, 1227.
Wunderlich 612.
Wurtz 1221.
Wüst 1424.
Wyß 137.

Young 39, 1500, 1501, 1539.

Zahn 1191, 1414, 1518.
Zaloziecki 373.
Zänker u. Färber 1498.
Zanner 472, 793, 1107, 1185, 1187, 1237.
Zavelberg 472, 534, 1536.
Zehetmayr 105.
Zeitzer Eisengießerri 1073.
Zelewsky 531, 540, 542, 546, 557.
Zellweger 546, 1537.
Zenneck u. Vollmer 252.
Zenner 1158.
Zeno 1172.
Zetsche 1536.
Zimmer, G. C. 1250.
Zirkonglasgesellschaft, G. m. b. H. 1105.
Zolaska 1167.
Zörnig 96.
Zschokke 1539.
Zulkowsky 53, 96.

Alphabetisches Sachregister.

Abbrände von Rohschwefel 453, von Pyrit 468, 478. Schwefelgehalt der Abbrände 478. Aussehen der Pyritabbrände 480. Chemische Untersuchung 481. Bestimmung des Schwefels 481, von Kupfer 485, von Eisen 485. Zustand des Schwefels in den Abbränden 486. Analysen von Kiesabbränden 486. Abbrände von kupferhaltigen Erzen 487, von Zinkblende usw. 551. Untersuchungsmethoden dafür 553.

Verwendung von Pyritabbränden als Kontaktmaterial 1323, 1396, für andere Zwecke 1420, zur Darstellung von Eisen 1422. Gewinnung von Zink und Zinksalzen daraus 1426, von Thallium 1430, von Selen 1432, von verschiedenen Salzen 1435, von Kupfer s. d. und chlorierende Röstung. Verschiedene Verwertungen von Kiesabbrandlaugen 1473, auf Natriumsulfat, Eisenoxyd usw. 1480.

Abfallprodukte, Schwefelsäureanhydrid daraus 1406, zur Darstellung von gewöhnlicher Schwefelsäure 1419.

Abfallsäure von Nitrierungsprozessen, Verwertung 218, 1147, 1161. Untersuchung 432.

Abfallsäuren, Wiedergewinnung von starker Schwefelsäure daraus 1161, 1195, 1248, 1406, von gewöhnlicher Schwefelsäure 1419, 1546.

Abflußvorrichtungen für die Kammersäure 730.

Abgase s. Austrittsgase.

Abkühlung der Gase von Schwefelbrennern 454.

Absorptionsapparate f. Säuredämpfe usw. 619, 678, für Kontaktschwefelsäure 1308, 1402.

Abwässer von der Kupfergewinnung aus Kiesabbränden 1460.

Aluminiumgefäße für Salpetersäure 189, für Konzentration der Schwefelsäure 1172.

Aluminiumsulfat als Kontaktsubstanz 1400.

Ammoniak, Umwandlung in Salpetersäure 280, 1529, 1530, 1531, 1432.

Ammoniumnitrat, Darstellung 265, 280, 1528.

Ammonsulfat, Verwendung zur Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen 1051.

Anemometer s. Zugmesser.

Anhydrit, Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation 1415.

Anordnung der Apparate einer Schwefelsäurefabrik 1211.

Antimon, Bestimmung in Pyriten 108, 109.

Anwendungen der Schwefelsäure 1485.

Araeometer, Vergleichung der verschiedenen Skalen 324, Vergleichung verschiedener Baumé-Araeometer mit dem Volumgewicht 326, des Twaddell-Araeometers 327.

Arsen, Vorkommen im Schwefel 56, Prüfung darauf 57. Quantitative Bestimmung 57. Bestimmung in Schwefelkies 106, nach Reich 106, nach Blattner und Brasseur 107, nach anderen 108, nach Clark 109, nach anderen 111, Vorkommen in Pyriten 1030.

Nachweis und annähernde Bestimmung in Schwefelsäure 402 (Probe von Marsh-Berzelius 402, von Reinsch 406, von Gutzeit 407, von Bettendorf 408), quantitative Bestimmung 409, im Flugstaub 588.

Entfernung und Gewinnung aus den Röstgasen 597.

Gehalt daran in Pyriten 1030, in Schwefelsäure 1031. Schädliche Wirkungen 1032. Methoden zur Entfernung aus Schwefelsäure 1032, beim Fabrikationsprozesse der Säure selbst 1033, durch Destillation der Säure 1034, durch Kristallisation der Säure 1034, als Arsenchlorür 1035, in Form

einer Seife 1037, als Schwefelarsen 1037, Fällung durch Schwefelbaryum, Schwefeleisen, Schwefelnatrium, Schwefelcalcium 1038, Schwefelammonium, Thiosulfate 1039, durch Schwefelwasserstoff 1040. Freiberger Verfahren 1040. Darstellung des Schwefelwasserstoffs 1040. Ausfällung des Arsens 1043. Filtrieren und Auswaschen des Schwefelarsens 1044. Verschiedene Verfahren zur Entfernung des Arsens 1046. Explosionen bei Behandlung der Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff 1047. Neueste Gestalt des Schwefelwasserstoffverfahrens 1048. Kosten 1050.

Schädlichkeit im Kontaktverfahren 1265, 1289, 1300, 1301, 1313, 1318. Entfernung aus den Röstgasen 1302, für Anhydridfabrikation 1319, 1357. Reinigung der Röstofengase davon 1387.

Arsenik-Kommission 403.

Arsenpentoxyd als Katalysator 1289, 1398.

Asbestkitt 174, 852, 1185.

Aschenkarren für Pyritabbrände 468.

Ausblasen von Gas beim Entleeren des Kiesofen-Aschenfalles 470.

Ausbringen an Schwefelsäure 1223.

Austrittsgase aus den Kammern, Untersuchung 622, 969, aus dem Gay-Lussacturme 859, 862. Behandlung derselben 863. Untersuchung auf Sauerstoffgehalt 919. Allgemeine Untersuchung 969. Kontrolle der Säureverluste in diesen Gasen 970, 1544. Austrittsgase vom Clauss-Chance-Verfahren, Gewinnung von Schwefeltrioxyd daraus 1407.

Austrittsgase von den Schwefelsäure-Konzentrationsapparaten, Säuregehalt 1126. Besondere Verfahren zu ihrer Kondensation 1126, aus den Keßler-Apparaten 1181. Kondensator für die Säurenebel 1182, aus den Kontaktapparaten 1404. Bestimmung der Verluste an Schwefeltrioxyd 1404.

Automatische Regulierung der Tätigkeit der Wasserzerstäuber und der Konzentration der Schwefelsäure 769.

Balancierapparat zur Verteilung von Säure auf Türmen 832.

Ballons für Schwefelsäure 1203 s. Glasballons.

Barothermoskop 425.

Bauxit zur Absorption der Säuren aus Rauchgasen 572.

Becherapparate für Konzentration der Schwefelsäure 1108.

Benzidinmethoden zur Bestimmung der Schwefelsäure 103.

Betriebsresultate. Allgemeines 1220. Verbrauch an Natronsalpeter 1221. Ausbringen an Schwefelsäure aus Rohschwefel 1223, aus Pyrit 1223. Verluste im Betriebe 1226. Kostenaufstellungen für Schwefelsäurefabrikation aus Schwefel 1227, aus Schwefelkies 1228, bei Intensivbetrieb 1230, für Schwefelsäure aus Anhydrid 1231, für konzentrierte Schwefelsäure 1233, nach Hasenclever 1238, in Frankreich 1239, in England 1240, in Amerika 1241.

Binarkies 59, 60.

Bisulfat 168, 217. Verwertung auf Schwefeldioxyd 574, zur Schwefelsäurefabrikation 1412. Direkt kalzinierbares 1518. Verwertung 1518.

Blaue Schwefelsäure 371, 377, 1017, 1023.

Blei, Löten durch Wasserstoff, Erfindung 7. Bestimmung in Pyriten 115, in Zinkblende 127. Wirkung von Schwefelsäure auf 356. Bestimmung in Schwefelsäure 409. Qualität für Bleikammern 633. Analysen 634. Verwendung für Gay-Lussactürme 815, zum Auskleiden von eisernen Gefäßen und Kanalbooten 1209, in Kiesabbränden 1460.

Bleichen der Salpetersäure 189.

Bleierze, Behandlung zur Gewinnung von schwefliger Säure 555. Bleiglanz 133.

Bleikammern, erste Einführung 5, Konstruktion 625. Notwendigkeit großer Räume 625. Versuche zu ihrer Ersetzung durch andere Materialien 626. Beschreibung ihres Baues 626. Erhöhung über dem Boden 626, Fundament 627, Pfeiler 627, Längsschwellen 630, Querschwellen 630, Dielung 631, Kammergebälk 631, aus Winkeleisen 633.

Blei für die Kammern 633, Lötung 636, durch Knallgas 639, durch Wasserstoffe 639, Vergiftungserscheinungen 639.

Errichtung 640. Seitenwände 641. Kammerdecke 643. Kammerboden 647. In England und Amerika übliche Kammerkonstruktion 648.

Besondere Arten des Baues von Bleikammern gewöhnlicher Art 650. System Moritz 650. Andere Systeme 651.

Außengebäude für Bleikammern 654.

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

Abweichende Formen von Kammern 658, 1540. Besondere Konstruktion der Decke 658. Kammern von Delplace 659. Tangentialkammern von Th. Meyer 659, von Benker 662, von anderen 662, von Littmann 665, von Falding 667.

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

Kubikinhalt der Kammern 676, für Intensivbetrieb 680.

Weitere Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes 686. Verwendung von reinem Sauerstoff 686. Bessere Mischung und Kühlung der Gase 687. Vergrößerung der Oberflächen durch Glastafeln usw. 688. Scheidewände aus Glas 688, aus Blei 689. Füllung der Kammern mit säurefesten Hohlkörpern 689, mit Koks 690, mit säurefesten Körpern 690. Mischung der Gase auf mechanischem Wege 691, durch Zerstäubung von Säure 692.

Zwischentürme (Reaktionstürme) 692 (s. d.), Plattentürme 693 (s. d.).

Völliger Ersatz durch Türme usw., unter Beibehaltung der Oxydation des Schwefeldioxyds durch Stickstoffoxyde 714, 1541.

Hilfsapparate für Bleikammern (Hähne, Heber, Probezieher usw. usw.) s. d.

Inbetriebsetzung 916, Bedeckung des Kammerbodens mit Säure 916. Zuführung von Salpetersäure 917.

Unterbrechung des Betriebes bei Reparaturen 918. Untersuchung der Austrittsgase 919. Zufuhr von Wasser (Dampf) 925. Regulierung davon nach der Stärke der Kammersäure 926. Tropfsäuren 929. Folgen einer falschen Zufuhr von Wasser oder Dampf 931. Zufuhr von Salpeter 933. Beobachtung der Farbe 936, des Geruches 936 ... Temperaturen in den Kammern 951. Tiefe der Säureschicht 951. Entfernung der in den Kammern gebildeten Schwefelsäure 951.

Unregelmäßiger Betrieb 952. Salpeterverluste 952 (s. d.). Verschiedene Ursachen für Fehler im Kammerbetriebe 957.

Verteilung der Gase und Verhältnis der Bildung der Säure in verschiedenen Teilen des Kammersystems 957. Versuche darüber 957, von Smith 957, von Hasenclever 957, von Mactear 958, 959, von Naef 958, von Lunge und Naef 963. Fortschritt des Kammerprozesses 963. Mischung der Gase 964, 966. Weg durch die Kammern 966. Kohlensäure in Kammergasen 968. Zeitdauer des Durchganges der Gase durch die Kammern 969. Austrittsgase 969. Kontrolle der Säureverluste darin 970.

Anlage in einem System 1213.

Pläne für ein Kammersystem ohne Türme 1213. Kostenanschlag dafür 1215, für ein System mit Türmen 1216. Kammersysteme in Amerika 1218, 1219, in Frankreich 1218.

Bleikammerverfahren, allgemeine Prinzipien 9. Theorien 983 (s. d.).

Bleilötung 636 (s. Bleikammer).

Bleipfannen auf Pyritöfen 475, mit Oberfeuerung 1061, mit Unterfeuerung 1066, mit Feuerung durch abgehende Hitze von Pyritöfen 1073, von Schwefelöfen 1077, durch gespannten Wasserdampf 1077.

Bleiplatten, Vereinigung von dicken 879.

Bleistein 133.

Blende s. Zinkblende.

Blockschwefel 48.

Blue billy 1458.

Boden der Bleikammern 647.

Bombounes 185.

Boote für Schwefelsäuretransport 1209.

Briketts s. Klütten.

Brucin 401.

Bungo-Schwefel 22.

Calciumnitrat, Pulverisieren 1525.

Calciumsulfat zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure 1249.

Caliche 141, Verarbeitung 142, 1509.

Caput mortuum 1246.

Cellarius-Turills 185.

Cerverbindungen als Katalysatoren 1399, 1400.

Chamäleon s. Permanganat.

Chilisalpeter 138. Eigenschaften 138. Lager in Chile 138. Ausbeutung 139. Verunreinigungen und Reinigung 143, 1509. Statistisches 145, 1508, 1510. Analyse 147, 1511, qualitative 147, technische Probe, Refraktionsmethode 147, vollständige Analyse 148, Bestimmung des Nitrats nach Ulsch 150,

Devarda 152, Lunge 152, Schlösing 156, andere Methoden 156. Bestimmung im Perchlorat und Chlorat 156.
Chlor, Entfernung aus Röstgasen 600.
Chlorat in käuflichem Natriumnitrat 143. Bestimmung 156.
Chlorierende Röstung von Pyriten, Anwendung zur Schwefelsäurefabrikation 1418, von Pyritabbränden zur Gewinnung von Kupfer 1440. Öfen dafür 1440. Arbeit in den Öfen 1450. Zusammensetzung des Röstgutes 1452. Kondensation der Röstgase 1456. Auslaugung des Röstgutes 1456. Rückstand von der Laugerei 1458. Abwässer 1460. Kupferlaugen 1461. Fällung des Kupfers 1463 (s. Kupfer).
Chloroform als Gegengift gegen nitrose Gase 821.
Chromatmethoden zur Bestimmung der Schwefelsäure 102, zur Salpeteranalyse 156.
Chromeisen für Schwefelsäurekonzentrationsapparate 1171. Chromoxyd als Kontaktsubstanz 1397, 1400.
Claus-Gase, Gewinnung von Schwefel aus 40, 41, 42.
Coal brasses 69, 116, 496.
Costra 141.

Dampf s. Wasserdampf.
Dampfkessel, Stellung in der Fabrik 1212.
Decke der Bleikammern 643.
Denitrierung der Nitrose 864, durch Wasserdampf oder heißes Wasser 865. Etagenapparat 865, Denitrifikation 866, mit Wasser und Dampf 867, englisches Verfahren 867, Kaskaden 868, Hochtrommeln 868, andere Apparate 871, durch den Gloverturm 872 (s. d.).
Denitrifikateur 866.
Densimeter 325.
Didymverbindungen als Katalysatoren 1399.
Dischwefelsäure 312.
Dissipatoren 565, 566.
Druckkessel für Säurehebung 838.
Duriron 1169.

Eisen, Entfernung desselben bei der Pyritanalyse 89, 91, auf elektrolytischem Wege 91, Wirkung von Schwefelsäure auf 351, Bestimmung in Schwefelsäure 409, 1531, in Kiesabbränden 485, Eisenmonosulfuret in diesen 488.
Verwendung zur Zurückhaltung von Säuren aus Rauchgasen 572, zur Konzentration der Schwefelsäure 1142 (s. Konzentration). Schutz des Eisens durch Überzug 1167, 1210. Säurebeständiges Eisen 1168, 1210.
Verwendung zu Säurebehältern (Kesselwagen) 1207, für Wassertransport der Säure 1209. Wirkung der Säuren im Kontaktverfahren auf Guß- und Schmiedeisen 1309.
Eisenoxyd von der Gasreinigung 134.
Eisenoxyd als Kontaktsubstanz zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 1277, 1278, 1288, 1293, 1294, 1396. Besondere Vorbereitung für diesen Zweck 1398, 1401.
Eisenschwamm zur Fällung von Kupfer aus den Laugen 1465, Ofen dafür 1465, Zusammensetzung des Produktes 1469, Verwendung zur Fällung des Kupfers 1470.
Eisenvitriollaugen, Darstellung von Schwefelsäure daraus 1418.
Elektrizität zur Konzentration der Schwefelsäure 1198.
Elektrolytische Fabrikationsmethoden 3.
Elianit 1169.
Emailliertes Eisen für Konzentration von Schwefelsäure 1167.
Emulseure für Säurehebung 845.
Englische Maße für Kammerraum, Umrechnung auf deutsche 680.
Etagenapparat zur Denitrierung der Nitrose 865.
Etagenofen für Feinkies 502.
Explosiver Pyrit 79.

Feinkies, Verbrennung 494, neben Stückkies in Stückkiesöfen 494, Einbinden zu Klütten (Briketts) 495. Verbrennung ohne Einbinden in Klütten 497, mittels Kohlenfeuerung 497, in Fortschaufelungsöfen 498, in durch Stückkiesöfen geheizten Apparaten 498, Verbrennung ohne äußere Erhitzung 499. Öfen von Gerstenhöfer 500, von Malétra 502, von Schaffner 504. Arbeit mit den Plattenöfen 506. Andere Formen von Plattenöfen 509. Verbindung von Stückkies- und Staubkiesöfen in einer Batterie 509.
Mechanische Feinkiesöfen 509. Ofen von Macdougall 510. Neuere Öfen derselben 512, von Frasch 513, von Herreshoff 513, 1534, neuere Formen desselben 515, von Spence 518. Andere mechanische Feinkiesöfen 522. Ofen von Kauffmann 523, von

Wedge 525, von O'Brien 527. Andere Öfen 528, 1533. Beschickung der Röstöfen 1536.
Ferrosilicium, Verwendung für Säuregefäße 354, für Konzentration der Schwefelsäure 1105, 1169.
Feuergase, Behandlung zur Absorption der Säuren daraus 563.
Feuersteinknollen zur Füllung des Gloverturmes 882.
Flaschen zur Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd 581.
Flugstaub 587. Zusammensetzung 587, 589. Entfernung aus den Gasen 589, auf chemischem Wege 597. Entfernung des Arsens 597. Entfernung anderer Verunreinigungen 598. Zurückhaltung vor dem Gloverturm 913. Schädlichkeit bei Kontaktverfahren 1265, 1274.
Flugstaubkammern 589, 913.
Fluor, Bestimmung in Zinkblende 128. Entfernung aus Röstgasen 599.
Fluorsilicium als Kontaktgift 1357, 1359.
Flußsäure, Wirkung auf Blei 360.
Fortschaufelungsöfen 498.
Frithjof-Ventilator 786.
Füllkörper für Reaktionstürme 712, für Gay-Lussactürme 816, für Glovertürme 882, 1544, nach Niedenführ 885, andere Formen 886, 1543.

Galeerenöfen für Oleum 1246.
Gase von Schwefelbrennern, Abkühlung 454, von Pyritöfen, Verhütung des Ausblasens 469. Verteilung in den Bleikammern 957, 958, 963. Mischung darin 964, 966. Weg durch die Kammern 966. Zeitdauer ihres Durchganges 969. Austrittsgase (s. d.) vom Kontaktverfahren, Untersuchung 1378.
Gaskanäle für Pyritöfen 466.
Gasreinigungsmasse, Darstellung von Schwefel daraus 32. Analyse 53. Erzeugung von Schwefeldioxyd daraus 559, von Schwefelsäure 1508, 1538.
Gasschwefel 134.
Gasvolumeter 155, 417.
Gay-Lussacturm für Absorption der niederen Stickoxyde bei der Salpetersäurefabrikation 186, 201. Einführung in die Schwefelsäurefabrikation 809. Beschreibung 810. Vorteile der Turmform 811. Verwendung zweier Türme 812. Weite des Turmes 812. Dimensionen 813. Fundamente 814. Gerüst 814. Verwendung des Bleies für die Türme 814. Innere Füllung (Aussetzung) 816, mit Koks 816, mit Tonzylindern usw. 817, Kombination von Kokstürmen und Plattentürmen 819. Ausräumen und Umfüllen 820. Unfälle und Vorschriften zur Verhütung davon 820.

Konstruktion eines Gay-Lussac-Koksturmes nach neueren Prinzipien 821. Ersatz durch andere Apparate 824. Verteilung der Säure auf den Turm 826, durch ein Segnersches Rad 826, durch Überlaufvorrichtungen 828, auf anderen Wegen 830, 1545. Regulierung des Säurezuflusses 831, durch Mariottesches Gefäß 832, durch einen Balancierapparat 832, andere Vorrichtungen 835, durch Pulsometer 835, zentralisierte Säureverteilung in Griesheim 836, Apparate zur Säurehebung 838. Druckkessel 838. Luftpumpen 838, automatische Füllung der Druckkessel 843, Kombination mehrerer Druckkessel 845, Säurebehälter 853.

Arbeit mit dem Gay-Lussacturme 853, Stärke der Säure zur Berieselung 853. Abkühlung der Säure 854. Menge der zu verwendenden Säure 856. Beschaffenheit der Nitrose 857 (s. d.). Regulierung des Zuges 859. Fehlerhafter Gang 860. Verlust an Salpeter 860. Petersens Regulator 861. Austrittsgase 859, 861. Behandlung dieser Gase 863.

Vorschläge zum Ersatz des Gay-Lussacturmes durch anderweitige Methoden zur Wiedergewinnung des Salpeters 864.

Verluste an Salpeter durch reduzierende Wirkung der Koksfüllung 955. Verminderung derselben 956, 1545.
Geschwindigkeit der Bildung von Schwefelsäure in den Kammern 969, 997.
Gips, schweflige Säure daraus 575. Verwertung zur Schwefelsäurefabrikation 1413.
Gitterschornsteine 565, 566.

Glasballons für Schwefelsäure 1203. Ballonkörbe 1204. Ballonschützer 1204. Füllen 1204. Entleerung 1205. Schutzvorrichtungen 1205. Vorschriften der Bahnverwaltungen 1205.
Glasfabrikation, Behandlung der dabei entstehenden schwefligsäurehaltigen Gase 567.
Glasfenster in Bleikammern 736.
Glasretorten für Schwefelsäure (s. Konzentration) 1057, 1087.
Glastafeln in Bleikammern 688.

Gloverturm 810, 872. Historisches 872. Einwürfe dagegen wegen angeblichen Verlustes an Salpeter 873. Funktionen des Turmes 875, zur Denitrierung der Nitrose 875, zur Kühlung der Röstgase 876, zur Konzentration der Kammersäure 876, zur Einführung der Salpetersäure 876. Konstruktion des Turmes 876. Allgemeines 876. Wegfallen von Mörtel 877. Auskleidungsmaterialien 877, säurefeste Ziegel oder Steine 877. Fundament 878. Gerüst 878. Bleimantel 878. Ablaufschnauze für die Säure 880. Turmdecke 880. Zuleitungs- und Ableitungsröhren für die Gase 880. Befestigung des Eintrittsrohres 880. Innere Auskleidung (Futter) des Turmes 882. Füllung des Turmes 882, mit gelochten Platten 885, nach Niedenführ 885, andere Formen 886. Höhe des Turmes 891. Verteilung der Säure 891. Kubikinhalt 892. Beschreibung des Gloverturmes im ganzen 892, runde Türme 892, ohne Bleimantel 894, nach Lüty 894, nach Niedenführ und Rohrmann 895. Stellung des Zugerregers 897. Verteilung des Turmraumes auf zwei Türme 898. Diskussion über Niedenführs System 900. System von Petersen 901, von anderen 902.

Arbeit mit dem Gloverturme 903. Mischung der Nitrose und Kammersäure außerhalb des Turmes 904. Temperatur der Säure und des Austrittsgases 905. Besondere Arten der Arbeit 905. Glovertürme in Verbindung mit Feinkiesbrennern 906, mit Rohschwefelbrennern 907, bei geringhaltigen Gasen 908.

Andere Funktionen des Gloverturmes 908. Konzentrierung der Kammersäure 909. Neubildung von Schwefelsäure 910. Dafür beanspruchte Zeit 911. Vergleichung mit dem dafür in den Kammern beanspruchten Raume 911. Zurückhaltung des Flugstaubes vor dem Turme 913.

Nachteile des Gloverturmes 913. Färbung der Säure 913. Verunreinigung der Säure durch Eisen, Tonerde, Arsen 913, durch Flugstaub 913. Maßregeln gegen diesen 913. Verwendung von verunreinigter Glovers äure 914, von Nitrierabfallsäuren im Gloverturm 914.

Ersatz des Gloverturmes durch andere Vorrichtungen 914.

Stellung des Gloverturmes in der Fabrik 1212.

Gold, Wirkung der Schwefelsäure darauf 351. Verbindung mit Platin zu Apparaten für Konzentration der Schwefelsäure 1139.

Griesssches Reagens 400.

Gußeisen, Wirkung der Schwefelsäure darauf 351.

Guttapercha als Material für Säurekammern 626.

Hähne für Schwefelsäure 730, 834.

Hahnröhre von Cl. Winkler für Abwägen von Oleum 388.

Hargreaves-Verfahren 2.

Haufenröstung von Pyrit 459.

Heber für Schwefelsäure 731, 732, 733, 1542.

Helianthin 382.

Herreshoff-Brenner 36, 61.

Herreshoff-Türme 883.

Hilfsapparate der Bleikammern 730.

Hochspannungsflamme (elektrische) für Salpeterdarstellung 257, 264.

Holz als Material für Kammerpfeiler 628, als Kammergebälk 631.

Holzkohle zur Zurückhaltung von Säuren aus Rauchgasen 574.

Hüttenrauch, Gewinnung von Schwefel aus 38. Belästigung dadurch 129, 130. Schädigung der Gesundheit 301, der Pflanzenwelt 301. Behandlung zur Absorption der Säuren daraus 563, 567. Absorption durch Wasser 567, durch Schwefelsäure 568, durch Kalk 569, durch Kalkstein 570, durch Magnesia 571, durch Tonerde (Bauxit) 571, durch Zinkoxyd oder Carbonat 572, durch metallisches Eisen, Kupfer, Zink 572, durch Schwefelnatrium 573, durch Schwefelcalcium 574, durch Schwefelbaryum 574, durch Holzkohle 574. Verarbeitung auf Schwefelsäureanhydrid 1315.

Indikatoren für Schwefelsäuretitrierung 381.

Injektoren zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern 777.

Insekten, Angriff auf die Holzteile des Kammergebälkes 631.

Intensivbetrieb der Bleikammern 680, Anlage- und Betriebskosten dabei 683, 1230, Ventilatoren dafür 787.

Iridiumhaltiges Platin für Schwefelsäurekonzentrationsapparate 1135.

Ironac 1170, 1512.

Jod in Salpetersäure, Prüfung darauf 295.

Kalisalpeter 145.
Kalk zur Absorption der Säuren in Rauchgasen 569.
Kalkstein zur Absorption der Säuren in Rauchgasen 570, von Schwefelwasserstoff 570.
Kammerbetrieb 946.
Kammergase, Volumen bei höherer Temperatur bei verschiedener Stärke der Kammersäure 807.
Kammerkristalle 363. Wirkung des Wassers 366 (s. Nitrosylschwefelsäure).
Kammern, Bau, Betrieb usw. s. Bleikammern.
Kammersysteme s. Bleikammern.
Kanäle für Röstgase 584.
Kaskaden zur Einführung von Salpetersäure in die Bleikammern 746, zur Denitrierung der Nitrose 868.
Kaskadenapparate zur Konzentration der Schwefelsäure 1108, 1544.
Katalytische Rolle der salpetrigen Dämpfe in den Bleikammern 1001, 1004.
Katalytische Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure s. Kontaktverfahren, Kontaktsubstanzen usw.
Kegeltürme 712, 717.
Kesselwagen für Transport der Schwefelsäure 1207.
Kies s. Pyrit.
Kiesabbrände s. Abbrände.
Kieselgur zum Mischen mit Salpetersäure 288. Gewinnung der Salpetersäure aus dem Gemisch 289. Mischung mit Schwefelsäure für deren Transport 1209.
Kiesöfen (s. Stückkiesöfen und Feinkiesöfen), Anordnung in einer Fabrik 1212.
Kiesofengase s. Röstgase.
Kilns 460.
Kitte für Salpetersäureretorten 174.
Klütten von Feinkies 495.
Kobalt als Kontaktsubstanz 1401.
Kobaltgefäße für Salpetersäure 189, für Schwefelsäurekonzentration 1171.
Kochtrommeln 868.
Kohlensäure in Kammergasen 968.
Kohlensaure Erden, Bestimmung in Pyriten 116, in Zinkblende 128.
Kohlenstoffe, Bestimmung in Pyriten 116.
Koks, reduzierende Wirkung auf Nitrose 379, 817. Verwendung zur Füllung von Bleikammern 690. Verwendung in Gay-Lussactürmen 816. Ersatz durch andere Füllmaterialien 817. Verwendung in Glovertürmen 883. Ursache zu Salpetersäureverlusten 955.
Kokstürme für Kondensation der niedrigeren Stickstoffoxyde 186, als Gay-Lussactürme 816, in Kombination mit Plattentürmen 819. Konstruktion nach modernen Prinzipien 821.
Kolkothar 1246.
Kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure 428, der Salpetersäure 430.
Kondensation der Salpetersäure s. d.
Kontaktgifte 1265, 1266, 1300, 1346, 1357.
Kontaktsubstanzen 1265, 1277, 1345. Verbesserungen in ihrer Herstellung 1392 (s. Kontaktverfahren).
Kontaktverfahren zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid und gewöhnlicher Schwefelsäure 1255. Geschichtliches 1255. Arbeiten von Berzelius 1256. Ältere technische Verfahren 1257. Anwendung von Platin als Kontaktsubstanz 1257, durch Phillips 1257, Magnus 1257, Schneider 1257, andere Erfinder 1258. Anwendung von anderen Kontaktsubstanzen 1259. Versuche in Oker 1259, englische Patente 1260. Versuche in Freiberg 1261, von Deacon 1262.

Anwendung zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure 1262. Frühere Arbeiten in dieser Richtung 1263. Verfahren von Winkler 1264, von Squire und Messel 1264. Winklers Abhandlung 1265. Wirkung derselben auf die technische Welt 1267. Diskussion über die Brauchbarkeit seiner Vorschläge 1267. Weitere Entwickelung der Anhydridfabrikation durch das Kontaktverfahren 1269. Direkte Verwendung von Röstgasen zur Oleumfabrikation 1269, 1274. Neues Verfahren von Squire 1270. Weitere Fortschritte 1271. Patente verschiedener Erfinder 1272.

Theorie der Kontaktverfahren für Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 1275. Ansichten von Berzelius 1256, 1276, von Liebig 1276, von Bunsen 1276, von Ostwald 1277, von verschiedenen 1278. Versuche von Sackur 1279, von Russell und Smith 1279. Andere Beiträge 1280. Arbeiten von Knietsch 1280,

1284, von Lunge und Pollitt 1288, von Lunge und Reinhardt 1289, von Berl 1290, von Brode 1291, von Keppeler 1292, 1294, von Bodländer und Koeppen 1294, von verschiedenen 1295. Gegenwärtiger Stand der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid durch Kontaktverfahren 1298. Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik 1298. Mitteilungen darüber von Knietsch 1298, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik 1314. Verzeichnis ihrer Patente 1323. Mitteilungen der Tentelewschen Chemischen Fabrik 1323. Verzeichnis ihrer Patente 1324. Angaben über ihre Verfahren 1325. Kontaktapparat 1328. Regulator 1328. Absorptionsturm 1329. Auszüge aus ihren Patenten für Reinigung der Kiesofengase 1330, für Kühlung der Röstgase 1331, für Kontaktapparate 1333, für den Regulator 1335, für den Absorptionsturm 1336. Verfahren der Farbwerke Höchst 1337, 1546. Mitteilungen der Firma 1337. Verfahren von Schroeder und Grillo 1352, des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim 1363. Das Freiberger (neue Winklersche) Verfahren 1371. Verfahren von Rabe 1375. Untersuchung der Gase 1378. Entwickelung der Kontaktverfahren in den Vereinigten Staaten 1381. Reinigung oder besondere Vorbereitung der Gase für Fabrikation von Schwefeltrioxyd 1385. Entfernung des Arsens 1387. Regulierung der Temperatur und besondere Formen von Kontaktapparaten 1388. Verbesserungen in der Herstellung von Kontaktsubstanzen 1392, Platin 1392, Eisenoxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd usw. 1396. Phosphorsäure 1398. Arsenpentoxyd 1398. Verbindungen von Tantal 1398, von Cer, Lanthan, Didym, Vanadin 1399, von Silber, Vanadium, Cer, Osmium, Ruthenium. Aluminium, Chrom 1400, von Selen, Tellur, Titanium, Wolfram, Thorium, Nickel, Kobalt, Kupfer 1401, poröse Metalle 1402, Silicium, Bor, Palladium 1402, Regenerierung von erschöpften Kontaktsubstanzen 1402. Absorptionsapparate 1402. Austrittsgase aus diesem 1404. Bestimmung des Anhydridverlustes in den Abgasen 1404. Reinigung der Schwefelsäure aus Kontaktverfahren 1406. Verbindung des Kontakt- und Kammerverfahrens 1407.

Kontaktverfahren zur Darstellung von gewöhnlicher Schwefelsäure 1411.

Konzentration der Schwefelsäure 1060. Notwendigkeit 1060. Bis 60° Bé 1060. Material der Gefäße 1061, in Bleipfannen mit Oberfeuerung 1061, mit Unterfeuerung 1066. Anordnung der Feuerung bei diesen 1069. Bleipfannen mit Feuerung durch abgehende Hitze von Pyritöfen 1073, von Schwefelöfen 1077, Heizung durch gepfannten Wasserdampf 1077, in Platinschalen 1083. Konzentration auf 66° Bé 1083, in Glasretorten 1087, bei Chance-Brothers 1087. Behandlung der Dämpfe 1090. Anlage in Mühlheim 1091. Kontinuierliche Konzentration in Glasretorten nach Gridley-Chance 1093. Andere Systeme 1096. Kosten der Konzentration in Glasretorten 1096. Konzentration in Porzellanschalen 1098, nach Négrier 1098, nach Benker 1101. Ersatz des Porzellans durch Quarzglas (Vitreosil) 1103. Becherapparate (Kaskadenapparate) 1108, 1544, 1545, in Platingefäßen 1113, Form der Apparate 1115. Apparat von Prentice 1115, von Delplace 1117, Verbesserungen desselben 1120, Verbindung von zwei Blasen 1123, Vorteile der Scheidewände 1123. Feuerungseinrichtungen für Platinblasen 1124.

Säuregehalt der Austrittsgase 1126, 1544.

Besondere Verfahren zur Kondensation der Dämpfe 1126.

Konzentration in Platinschalen mit Bleihut (Faure und Keßlers System) 1127. Verbesserungen 1132. Kühler für die heiße Schwefelsäure 1133.

Andere Formen von Platinapparaten 1134.

Verlust an Platin 1134.

Platingoldapparate 1139.

Absätze in Platinkesseln 1140.

Konzentration in Eisen 1142. Wirkung der Schwefelsäure auf Eisen 1142. Gestalt der Eisenpfannen (Retorten) 1142. Pfanne von Quinan 1145. Verwendung für Abfallsäure von Nitroglycerin 1147. Kessel von Benker 1147. Verbindung von Platin- und Eisenkesseln 1148. Gußeisenschalen mit Platinhelm 1149. Kontinuierliche Apparate 1151. Apparat der Clayton Aniline Co. 1152,

von Krell 1153. Andere Eisenapparate 1155. Apparat von Hartmann und Benker 1158. Andere Apparate 1160.

Wiedergewinnung von starker Schwefelsäure aus Abfallsäuren (Säureester) und von Nitrierungsprozessen 1161, 1168, 1545.

Schutz des Eisens durch Überzüge 1167. Säurebeständige Qualitäten von Eisen 1169. Ferrosilicium, Tantiron usw.

Konzentration durch einen heißen Luftstrom 1172. Ältere Verfahren 1172. Verfahren von Keßler 1175. Neuer Apparat desselben 1179. Austrittsgase daraus 1181. Abänderungen desselben 1182, 1184. Leistung der neuen Apparate 1183, 1545. Apparat von Zanner 1185. Gaillards Turmapparat 1188. Einwürfe dagegen 1191. Apparat von Düron 1192. Andere Apparate 1193, 1545. Konzentration im luftverdünnten Raume 1194. Apparat von Krell 1194, andere Apparate 1197, durch Kristallisation 1198, durch Elektrizität 1198. Schutz gegen Lecken in das Kühlwasser 1199. Allgemeine Bemerkungen 1199.

Fabrikation von Schwefelsäure-Monohydrat s. d.

Kostenaufstellungen für Schwefelsäurefabrikation aus Schwefel 1227, aus Schwefelkies 1228.

Krell-Blei 1158.

Kristallisation der Schwefelsäure behufs ihrer Konzentration 1198.

Kugelhahnpipette 389.

Kugelnitrometer 153.

Kugelröhren zur Probenahme von Oleum 386, 387.

Kühler für Schwefelsäuredämpfe 1131, für heiße Schwefelsäure 1133.

Kühlung der Gase für Anhydridfabrikation 1319, 1331.

Kühlvorrichtungen für Bleikammern, Türme usw. 663, 707, 711, 951, für Säure 854.

Kupfer, Bestimmung in Pyriten 113, in Kiesabbränden 485, 1459.

Verwendung zur Zurückhaltung der Säuren aus Rauchgasen 572, als Kontaktsubstanz 1401. Gewinnung aus Pyritabbränden 1435. Frühere Verfahren 1436. Heutiges Verfahren 1437. Beschaffenheit der Erze 1437. Zusammensetzung der Abbrände 1438. Chlorierende Röstung 1440 (s. d.). Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff 1463, durch Eisen 1464, durch Eisenschwamm 1465 (s. d.). Zusammensetzung der Kupferniederschläge 1470. Ofen zur Verschmelzung derselben 1472. Anderweitige Kupferextraktionsverfahren 1481. Anlage einer Kupferextraktionsfabrik 1483. Statistisches 1484.

Kupfererze, Behandlung zur Gewinnung von schwefliger Säure 476, 555, 1533.

Kupferkies, Eigenschaften 61. Einführung in die Schwefelsäurefabrikation 63, 131, 132. Zusammensetzung 132.

Kupferoxyd als Kontaktsubstanz 1397.

Kupferrohstein 133.

Kupferstein, Öfen für Röstung 476.

Kupfersulfat zur Schwefelsäurefabrikation 1418.

Lackmustinktur 381.

Lamingsche Masse 134.

Lanthanverbindungen als Katalysatoren 1399.

Laschen für die Seitenwände der Bleikammern 641.

Laternen in den Kammerwänden 736, für Ein- und Austrittsröhren von Gay-Lussactürmen 824.

Leblancscher Sodaprozeß 3.

Leblanc-Sodarückstände 137.

Leitungskanäle für Röstgase 584.

Luftpumpen für Säurehebung 838.

Luftstickstoff, Salpetersäure aus, s. Salpetersäure.

Luftzutritt in Pyritöfen, Regeln dafür 487. Regulierung 490.

Magnesia zur Absorption der Säuren aus Hüttenrauch 571.

Magnesiumsulfat zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure 1249, 1250.

Magnetkies 61.

Manometer, registrierende, für den in die Bleikammern eingeführten Wasserdampf 757.

Mariottesche Flasche 743, 832.

Markasit 60, 106.

Mechanische Röstöfen für Blende 540, für Pyrit 509, für chlorierende Röstung von Kiesabbrände 1444.

Melnikowit 61.

Metalline 877.

Metallure 1169.

Methylorange 382.

Metillür 1169.

Mischsäuren (Schwefelsäure und Salpetersäure), Analyse 432.

Molybdäneisen als Katalysator 1401.

Muffelöfen für chlorierende Röstung 1441.

Natriumbisulfat s. Bisulfat.
Natriumnitrat, Eigenschaften 138. Löslichkeitstabelle 139. Vorkommen in Chile 138. Anderweitige Vorkommen 144, 1509. Reinigung 144, 1509, 1510. Analyse 147. Einführung einer wässerigen Lösung davon in die Bleikammern 753, durch den Gloverturm 753, auf anderen Wegen 754.
Verbrauch bei Anwendung von Rohschwefel 1221, von Schwefelkies 1222.
Natriumpyrosulfat zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure 1249.
Natriumsulfat aus den Mutterlaugen von der Kupferfällung 1478.
Natriumsuperoxyd zum Aufschließen von Pyrit 95.
Nebel bei der Salpetersäurefabrikation 191.
Neutraleisen 1159, 1171.
Nickelverbindungen als Kontaktsubstanzen 1401.
Nickelgefäße für Salpetersäure 189.
Nitratstickstoff, Bestimmung 152, 1511.
Nitrierungsprozesse, Verwertung der Abfallsäure 218, 914, 1160.
Nitroglycerinabfallsäure, Behandlung 1147.
Nitrometer 152. Kugelnitrometer 153, 293. Gasvolumeter 155. Anwendung zur Bestimmung der Stickstoffsäuren in Schwefelsäure 413. Beschreibung 414. Angebliche Fehler der Stickstoffbestimmung im Nitrometer 1511.
Nitrose 363, 411. Beschaffenheit 857. Färbung 857. Chemische Zusammensetzung 858. Frage der Anwesenheit von Untersalpetersäure oder Salpetersäure darin 858.
Denitrierung der Nitrose 864.
Nitrose Dämpfe und Gase bei der Salpetersäurefabrikation, Behandlung 201, 1515, 1522. Untersuchungen im Laboratorium 201. Apparate der Großpraxis 204, 259. Behandlung der bei der Oxydation von Luftstickstoff entstehenden Gase und Dämpfe 271. Absorption durch Kalk 206, 1515. Andere Methoden 1544.
Nitrosisulfonsäure 377.
Nitrososchwefelsäure 1009.
Nitrososulfosäure 1009, 1010, 1012, 1017.
Nitrosylchlorid 1515.
Nitrosylige Schwefelsäure 378.
Nitrosylschwefelsäure 363, 364, 366. Verhalten zu Wasser 366. Verhalten zu Schwefelsäure 369, 370, 371, 372. Spannung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Schwefelsäuren verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen 373. Tabellen 374, 375, 376, 377. Verhalten der Nitrosylschwefelsäure zu reduzierenden Stoffen 373, zu schwefliger Säure 373. Blaue Säure 377. Reduktion durch Kohlenstoff (Koks) 379. Rolle im Bleikammerprozeß 993, 1010, 1011, 1012.
Nitroxyschwefelsäure 1024.
Nordhäuser rauchende Schwefelsäure 312.
Norgesalpeter 257. Darstellung nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde 357, 1525. Eigenschaften und Analyse 262. Statistisches 262, 1526.
Normalalkalilösung, Einstellung 383.
Normalsäure 384.
Notodden-Verfahren 257, 1525.

Obsidianit 878.
Öfen für Pyrit, Zinkblende usw., s. d., für Verbrennung von Schwefelwasserstoff 561.
Oleum s. Schwefelsäure, rauchende.
Osmiumverbindungen als Kontaktsubstanzen 1400.

Pechkiefer s. Pitch pine.
Perchlorat im Natronsalpeter 143. Bestimmung 156.
Permanganatmethode für salpetrige Säure 425.
Petroleum-Raffinierung, Untersuchung der Brauchbarkeit von Schwefelsäure dafür 433.
Pfeiler für Bleikammern 627, aus Holz 628, gemauerte 628, steinerne 628, gußeiserne 629, schmiedeiserne 629.
Phenolphtalein 382.
Phosphor zur Bestimmung von Sauerstoff 621.
Pitch pine 632, 878.
Pläne für Kammersysteme 1213.
Platin, Wirkung der Schwefelsäure darauf 350. Vorkommen 1113. Preise 1114. Verwendung zur Konzentration der Schwefelsäure 1115 (s. Konzentration). Verlust an Platin dabei 1134. Anwendung für Kontaktverfahren, s. d.
Platingoldapparate 1139.
Platinschalen zur Konzentration der Säure auf 60° Bé 1083. Platinschalen mit Bleihut 1127. Verbindung von Platin mit Eisengefäßen 1148, 1149.
Platin (bzw. Platinasbest) als Kontaktsubstanz für Darstellung von Schwefeltrioxyd 1256, 1257, 1264, 1265, 1277, 1278, 1282, 1296, 1297. Wiederbelebung

der unbrauchbar gewordenen Kontaktmasse 1308. Auf Eisenoxyd usw. niedergeschlagenes Platinschwarz 1312.

Platin, besondere Formen für das Kontaktverfahren 1392. Wiedergewinnung aus gebrauchten Kontaktmassen 1396.

Platten, gelochte, nach Lunge und Rohrmann 697, 885.

Plattenofen für Verbrennung von Feinkies 502.

Plattentürme 187, 189, 192, 193, 204, 693. Prinzip 693. Wirkung zur Mischung der Gase 694, zur Kühlung 694. Konstruktion 696. Wirkung 698. Art der Anwendung 699. Einführung in die Praxis 701. Errichtung von Plattentürmen 704. Kombination mit Kammern 707. Viereckige Plattentürme 710.

Verwendung in Kombination mit Ventilatoren 786, 788, als Gay-Lussactürme 818. Kombination mit Kokstürmen 819.

Polkapapier 122, 123.

Porzellanschalen zur Konzentration der Säure 1098.

Proben, Entnahme aus den Bleikammern 735.

Protektoren für Gasretorten 1090.

Pulsometer für Hebung von Salpetersäure 289, für Schwefelsäure 835, 845.

Pumpen für Schwefelsäure 838, 1545, für Salpetersäure 289, 1531.

Purple ore 1458.

Pyrit 59. Verschiedene Arten 59. Eigenschaften 59. Heizwert 61. Einführung in die Schwefelsäurefabrikation 61.

Vorkommen 64, in Deutschland 64. Lager von Meggen (Westfalen) 64. Analysen von westfälischen Kiesen 65. Andere Lager von Schwefelkies in Deutschland 65. Statistisches über Gewinnung und Einfuhr in Deutschland 66. Vorkommen in Österreich und Ungarn 67, in der Schweiz 67, in Großbritannien und Irland 68. Coal brasses 69. Statistisches über Förderung und Einfuhr in Großbritannien 69. Vorkommen in Belgien 70 und Frankreich 71, in Italien 73, in Schweden 74, in Norwegen 75, in Rußland 76, in Spanien und Portugal 76 (Analysen 78). Pyrit von Aguas Teñidas 79, kupferhaltige Kiese 80. Statistisches 80, in den Vereinigten Staaten 80. Analysen von amerikanischen Pyriten 81, in Canada 82, in anderen Ländern 82.

Statistik über Gewinnung von Pyrit auf der ganzen Erde 84, über Verbrauch von Pyrit 84.

Transport von Schwefelkies 86.

Zusammensetzung von Schwefelkiesen 86. Wertverhältnis der geringhaltigen gegenüber den reichhaltigen Kiesen 87. Preis der Pyrite 87.

Analyse des Schwefelkieses 87. Allgemeines 87. Feuchtigkeit 88. Bestimmung des Schwefels 88. Allgemeines über die Methoden 88. Nasse Aufschließung und Chlorbaryumfällung nach Lunge u. a. 89. Entfernung des Eisens 89. Fällung des Baryumsulfats 90, 1505. Andere Methoden zur Entfernung des Eisens 91, auf elektrischem Wege 91. Fehlerquellen der Chlorbaryummethode 92. Andere nasse Aufschließungsmethoden 93, auf trockenem Wege 93.

Bestimmung des nutzbaren Schwefels im Pyrit 96. Wertverhältnis der ärmeren und reicheren Kiese 97, 1505.

Andere Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure 98, als Strontiumsulfat 98, auf maßanalytischem Wege 99, 1506, als Chromat 102, durch Benzidin 103, durch Reduktion zu Schwefelwasserstoff 105. Mechanische Schwefelkiesprobe 106. Bestimmung anderer Eisensulfide im Pyrit 106, 1507. Bestimmung anderweitiger Bestandteile von Pyriten 106. Arsen 106 (s. d.), Kupfer 113, 1507, Blei 115, Zink 115, 1507, kohlensaure Erden 116, Kohlenstoff 116, Selen 117, 1507.

Zerkleinerung von Hand 453, durch Steinbruchmaschinen (s. d.) 453. Lagerung 1912.

Röstung s. Stückkiesöfen, Feinkiesöfen usw.

Pyrite, kupferhaltige 61, 129.

Pyritkies s. Feinkies.

Pyritöfen für Stückkies 459 (s. d.).

Pyritöfen für Feinkies (s. d.).

Pyritschmelzverfahren, Verwertung der Gase 133.

Pyrogallollösung zur Bestimmung von Sauerstoff 620.

Pyroschwefelsäure 312 (s. Schwefelsäure) 1243.

Pyrosulfate 1247.

Pyrrhotit 61. Bestimmung 106.

Quarzbrocken zur Füllung des Gloverturmes 882.

Quarzglas 220, 741, 878, 880, 1103. Zerfall der Schwefelsäure in Berührung damit 1105. Vermischung des Quarzes mit anderen Substanzen 1105. Verschiedene Apparate daraus zur Konzentration der Schwefelsäure 1107, 1159, 1184.
Quecksilber im Flugstaub 589. Bestimmung in Schwefelsäure 1532.

Radiator von Keßler 1179.
Rauchende Schwefelsäure, Analyse 385 (s. Schwefelsäure-Analyse). Fabrikation 1243. Geschichtliches 1243, aus Vitriolstein 1244, aus Sulfaten 1247 (Ferrisulfat) 1247, aus Säureteer 1248, aus Calciumsulfat mit Eisenoxyd 1249, aus Kieselsäure 1249, aus Magnesiumsulfat 1249, aus Natriumpyrosulfat 1249, durch Metaphosphorsäure 1252, aus Schwefelkiesröstgasen 1252, durch Verbrennung von Schwefel mit Sauerstoff 1253, bei der Glasfabrikation 1253, auf verschiedenen Wegen 1253, durch Anwendung von Elektrizität 1253, durch ultraviolettes Licht 1254, durch Kontaktverfahren 1255 (s. d.).
Rauchgase, Behandlung 563.
Rauchschäden 564.
Reaktionsgefäß für Gasvolumeter 422.
Reaktionstürme s. Zwischentürme, Plattentürme.
Reaktionstürme ohne Kammern 706. Anlagekosten 1231.
Refraktionsmethode für Salpeter 147.
Regeneration der niedrigen Stickstoffoxyde zu Salpetersäure 186 (s. Plattentürme usw.).
Regulierung des Säurezuflusses auf Türmen 831.
Reinigung der Kiesofengase für Anhydridfabrikation 1317, 1330.
Reinigung der Schwefelsäure 1028. Verunreinigungen der Säure 1028. Schädlichkeit derselben 1029. Reinigungsmethoden 1029. Reinigung von Arsen 1030 (s. d.), von Stickstoffverbindungen 1050, von Selen 1052, durch Elektrolyse 1055. Gefärbte Säure 1056.
Darstellung von ganz reiner Schwefelsäure 1057, durch fraktionierte Destillation 1057, auf anderen Wegen 1059, aus Destillatsäure von Platinkesseln 1059.
Reinigung von Röstgasen für Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 1317.
Rekuperator von Keßler 1175.
Respiratoren zum Schutz gegen schädliche Gase 820, 821.
Retorten für Destillation von Schwefelsäure aus Glas 1057. Beseitigung des Stoßens 1057. Retorten aus Vitreosil 1058.
Ringherd 542.
Ripio 141.
Röhrenapparate anstelle von Bleikammern 715.
Roste in Kokstürmen 817.
Röstöfen für Pyrit 460, für Blende 535.
Rostöfengase, Leitungskanäle 584. Abkühlung 585. Zusammensetzung der Gase von Rohschwefel 600, von Schwefelkies 602, von Zinkblende 606. Vorkommen von Schwefeltrioxyd darin 607. Wirklicher Gehalt an Schwefeldioxyd 610. Chemische Untersuchung 613. Bestimmung des Schwefeldioxyds 613, der Gesamtsäure 617, des Schwefeltrioxyds 308, des Sauerstoffs 620.
Verwendung zur Darstellung von Oleum durch Kontaktverfahren (s. d.). Reinigung oder besondere Vorbereitung zur Fabrikation von Schwefeltrioxyd 1385. Reinigung von Arsen 1387. Gase von der chlorierenden Röstung von kupferhaltigen Abbränden 1456.
Röstprozeß, wissenschaftliche Grundlagen 480. Versuche darüber 480.
Roststäbe für Pyritöfen 466.
Rückstände vom Rösten von Pyrit, Blende usw., s. Abbrände.
Ruthéniumverbindungen als Kontaktsubstanzen 1400.

Salpeter s. Chilisalpeter, Natriumnitrat, Kalisalpeter, Norgesalpeter.
Salpeter für Bleikammern, Zufuhr 933. Reaktion darauf in den Kammer- und Tropfsäuren 937. Gesamtmenge im Kammersystem 939. Spezielle Vorschläge für Zufuhr 941, 1542.
Salpetergase, Wiedergewinnung 809 s. Gay-Lussacturm, auf anderen Wegen 824, 864. Vergiftungen durch solche Gase 940.
Salpetermischung, Einführung in Kiesöfen 475.
Salpeteröfen, Stellung 1212.
Salpetersäure 158. Geschichtliches 158. Eigenschaften 158, 1512. Hydrate 159. Volumgewichte 159. Eigenschaften der Gemische mit Schwefelsäure 165.
Fabrikation 165, 1512. Geschichtliches 165, in Zylindern 166. Gries-

heimer Form 169, in Kesseln 171. Kitte 174. Retorten von Guttmann 175, kontinuierliches Verfahren 176. Verfahren von Übel 177, 1512. Andere Verfahren 182, 1512, 1513.

Darstellung aus Calciumnitrat 183, 1514, aus Ammoniumnitrat 184, 1514.

Vorgänge in der Salpetersäureretorte 184.

Kondensation der Salpetersäure 185, in Glasröhren 185, in Schlangen 186. Behandlung der nicht kondensierten Stickstoffoxyde 186, in Kokstürmen 186, in Plattentürmen 187. Einrichtung von Rohrmann 188, von Niedenführ 189. Gefäße aus Aluminium, Nickel, Kobalt 189.

Raffinieren oder Bleichen der Salpetersäure 189, 1514. Griesheimer Verfahren 190. Niederschlagung der Nebel 191. Guttmanns Apparate 192, 1514. Wasserbatterie 192. Fabrikation im luftverdünnten Raume nach Valentiner 193, 1514. Andere Apparate 197, 1514. Apparat von Skoglund 198.

Behandlung der niedrigeren Stickstoffoxyde (Nitrosedämpfe) 201. Untersuchungen im Laboratorium 201. Apparate der Großpraxis 204.

Konzentration der Salpetersäure 209, 1512, 1515, 1516, 1517. Darstellung von 100proz. Salpetersäure und Stickstoffpentoxyd 214.

Verbindung von Salpetersäure- und Schwefelsäure-Anhydrid 215.

Salpetersäure aus Abfallsäuren von Nitrierungsprozessen 218.

Verschiedene andere Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure 221, 1517, 1519.

Salpetersäure aus Luftstickstoff 222. Oxydation des Stickstoffs durch die Wirkung hoher Temperaturen mit oder ohne Mitwirkung von Katalysatoren 223, 1520. Oxydation von elementarem Stickstoff durch Hilfe von Elektrizität 231, 1522. Laboratoriumsuntersuchungen 231. Technische Verfahren 239. Aufzählung von Patenten 252, 1523. Verfahren von Pauling (Salpetersäureindustriegesellschaft Gelsenkirchen) 253, 1524. Verfahren von Birkeland u. Eyde (Norgesalpeter) 257, 1525. Verfahren der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (Schönherr) 263, 1521, 1527, andere Erfinder 273, 1520.

Untersuchung der bei der Verbrennung des Stickstoffs entstehenden Gase 278.

Salpetersäure aus Ammoniak 279. Theoretische Untersuchungen 280. Technische Darstellung von Salpetersäure, Nitraten und Nitriten aus Ammoniak 282, 1528, 1530.

Praktische Durchführung 286.

Aufbewahrung der Salpetersäure 287.

Transport der Salpetersäure 287, 1530. Mischung der Säure mit Kieselgur 288.

Pumpen der Salpetersäure 289, 1531. Pulsometer 289.

Schutz gegen Unfälle durch Dämpfe von Salpetersäure und Untersalpetersäure 291.

Statistisches 291, 1531.

Analytische Methoden für Salpetersäure und salpetrige Säure 291. Analyse der technischen Salpetersäure 292. Gesamtsäuregehalt 292. Bestimmung durch Titrieren 292, durch das Nitrometer 292. Bestimmung der Untersalpetersäure 293. Bestimmung der salpetrigen Säure und Trennung von salpetriger Säure und Salpetersäure 293. Prüfung auf andere Verunreinigungen: Fester Rückstand 294. Schwefelsäure 294. Halogenwasserstoffsäuren 294. Schwermetalle und Erden 295. Eisen 295. Jodsäure und Jod 295.

Verhalten gegen Schwefelsäure 369, 371.

Bestimmung auf kolorimetrischem Wege 431.

Verwendung zur Oxydation von schwefliger Säure in Türmen 717.

Einführung in die Kammern 737. Frage ob als Dampf oder in flüssiger Form 737. Apparate zur Einführung in dampfförmigem Zustande 740. Apparate zur Zersetzung von Salpeter durch Schwefelsäure 740, Einführung in flüssigem Zustande 742, durch Mariottesche Flaschen 743. Andere Apparate 744. Tambours 745. Kaskaden 746. Einführung durch den Gloverturm 747. Angebliche Verluste dadurch 747.

Einführung in zerstäubtem Zustande 748. Apparat von M. Liebig 748, von Stroof 749, von Burgemeister 751, in Freiberg 751. Andere Apparate dafür 752.

Aufbewahrung der Salpetersäure auf den Kammern oder dem Glover-

turme 752. Einführung in die Bleikammern 917. Wirkung auf Platin 1138.
Salpeterverlust im Gay-Lussacturm 860, im Gloverturm 873, in den Bleikammern 952, infolge von übermäßiger Zufuhr 952, infolge Salpetermangel 952, Ursachen davon 953, 954, durch die Koksfüllung der Gay-Lussactürme 955. Vorschläge zur Verminderung des Salpeterverlustes 956.
Salpetervorkommen in verschiedenen Ländern (s. Chilisalpeter) 144, 1509.
Salpetrige Gase s. Stickstoffoxyde als Nebenprodukt, Einführung in die Bleikammern 754.
Salpetrige Säure (s. Nitrosylschwefelsäure). Verhalten gegen Schwefelsäure 362, 371. Kammerkristalle 363. Nitrose 363. Wirkung auf Methylorange 383. Nachweis in Schwefelsäure 400. Quantitative Bestimmung 412, 425, 1534, auf kolorimetrischem Wege 428.
Salpetrig-Pyroschwefelsäureanhydrid 364.
Salzsäure 2, 3.
Saturex von Keßler 1175.
Sauen in Kiesöfen 488, 492.
Sauerstoff, Bestimmung in Röst- und Kammergasen 620. Verwendung von reinem Sauerstoff für den Betrieb der Bleikammern 686. Gehalt der Kammeraustrittsgase daran 919.
Säure in den Bleikammern, Stärke 926. Gehalt an Stickstoffsäuren 936. Entfernung der in den Kammern gebildeten Schwefelsäure 713, 951. Kontrolle der Säureverluste in den Austrittsgasen 970. Apparate dafür 971.
Säurebehälter 892, eiserne 1207.
Säurebildung in verschiedenen Teilen des Kammersystems 957.
Säuren, Bestimmung in Röstgasen 617.
Säurehebung, Apparate dafür 838.
Säurenebel, Beseitigung bei Untersuchung der Austrittsgase 979. Entstehung in Oberfeuerpfannen 1065, 1066, im Keßler-Apparat 1182.
Säureschicht am Boden der Bleikammern, Tiefe 951.
Säurespeisung für Gay-Lussactürme 826, für Glovertürme 891.
Säurestand in den Kammern, Messung 736.
Säureteer s. Abfallsäure.
Säureteer, Titrierung der daraus gewonnenen Schwefelsäure 383. Verwertung zur Darstellung von Schwefeldioxyd 575. Wiedergewinnung von starker Schwefelsäure daraus 1056, 1061, 1195.
Säuretische für die Bleikammern 773.
Säureverluste in den Kammeraustrittsgasen, Kontrolle 970.
Säureverteilung auf dem Gay-Lussacturme 826 (s. d.).
Säurezerstäubung in den Bleikammern 692.
Segnersches Rad 826.
Schlangen für Salpetersäurekondensation 186.
Schmiedeisenapparate zur Schwefelsäurekonzentration 1171.
Schachtöfen für Röstung von Schwefelkies 460, für chlorierende Röstung von Abbränden 1443.
Schornsteine für schwefelsäurehaltige Gase, Rauchgase usw. 562, 565, 567, für die Bleikammern 778.
Schwefel, Verbrennung zu Schwefeldioxyd 8. Gediegener 10. Älteste Verwendungen 10. Als Rohstoff für Schwefelsäurefabrikation 10, für Darstellung von schwefliger Säure 11.
Eigenschaften 11. Verhalten beim Erhitzen 11. Allotropische Modifikationen 12, 13. Färbungen 13. Verhalten gegen Wasser und wässerige Lösungen 13, physiologische Wirkung 14. Wirkung auf Pflanzen 14. Verbindungen 14. Verbrennungspunkt 14. Verbrennungswärme 15. Verbindung mit Wasserstoff 15.
Handelsformen 15, 16.
Vorkommen in der Natur 15. Neubildung 16. Schwefelvorkommen in Sizilien 16. Norditalien 19. Spanien 19. Deutschland 19. Österreich-Ungarn 19. Griechenland 19. Großbritannien 20. Rußland 20. Island 21. Japan 21. Persien 22. Vereinigten Staaten 22. Britisch-Kolumbien 23. Mexiko 23. Chile 25. Peru 25. Südafrika 25. Neuseeland 25.
Gewinnung von Schwefel in allen Ländern der Erde 25.
Fabrikation von Handelsschwefel aus dem natürlichen Rohschwefelerz 26, zu Sizilien 26, verschiedene Verfahren 27, das Frasch-Verfahren 27. Andere neuere Verfahren 30.
Darstellung von Schwefel aus Gasreinigungsmasse 32, aus Sodarückstand 34, aus Pyriten durch Destillation 34, durch andere Verfahren 35, aus schwefeldioxydhaltigen Gasen (Hüttenrauch usw.) 38, aus Schwefelwasserstoff 41, aus Sulfiten 43, Feinverteilung 44, Bestimmung des Fein-

heitsgrades 45, durch Chancels Sulfurimeter 45, in Mischungen zum Bestäuben der Weinreben 47.

Raffinierung 48. Schwefel in Blöcken und Stangen 48. Schwefelblumen 48.

Schwefel in besonderen Formen (kolloidal usw.) 49.

Technische Analyse des Schwefels 51, 1502. Direkte Bestimmung des Schwefels durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff 51. Tabelle der Volumgewichte der Lösungen aus Schwefel in Schwefelkohlenstoff 52. Untersuchung von Gasschwefel 53, 1503.

Schwefel, Verunreinigungen und Verfälschungen 56. Bituminöse Stoffe 56. Selen 56. Eisen 56. Arsen 56. Prüfung darauf 57. Quantitative Bestimmung 57. Infusorienerde 58. Analyse des raffinierten Schwefels, von Schwefelblumen usw. 58.

Bestimmung im Schwefelkies s. Pyrit. In Zinkblende 120, in Kiesabbränden 481. Zustand des Schwefels in den Kiesabbränden 486.

Vergleichung mit Schwefelkies und Blende als Material für Schwefelsäurefabrikation 604.

Wiedergewinnung aus Sodarückständen 3.

Verwendung zur Entfernung der Stickstoffverbindungen aus Schwefelsäure 1051. Atomgewicht 1497. Siedepunkt 1497. Phosphorescenz 1497. Löslichkeit 1497. Kolloidale Lösungen 1497. Neue Modifikation 1497. Wirkung als Düngemittel 1498. Bildung von freier Schwefelsäure aus Schwefel 1498. Statistisches 1498, 1499. Gewinnung aus Erzen 1499, aus Gasreinigungsmasse 1499, aus Pyrit 1500, aus Hüttenrauch 1500, aus Schwefeldioxyd 1501, aus Sulfiten 1501, besondere technische Formen 1502. Ledergerbung durch Schwefel 1502. Analyse des Rohschwefels 1502, des Gasschwefels 1503.

Schwefel, kolloidaler 13, 49, 1497.

Schwefel, nutzbarer, im Pyrit 96.

Schwefel, sublimierter 15, 48, 58. Entfernung aus Röstgasen 599.

Schwefel, Verbindungen mit Schwefelsäureanhydrid 311.

Schwefel, verbrannter, Bestimmung 983.

Schwefel, Verbrennung, s. Schwefelöfen. Verbrennungsrückstand 453. Abkühlung der Gase 454, Statistisches 454. Verbrennung zusammen mit Pyrit 494.

Schwefelarme Erze, Röstung 1537.

Schwefelbaryum zur Zurückhaltung der Säuren aus Rauchgasen 574.

Schwefelblei, Oxydation 559, 1537.

Schwefelblumen 15, 48. Untersuchung 58.

Schwefelcalcium zur Zurückhaltung der Säuren aus Rauchgasen 574.

Schwefeldioxyd durch Verbrennung von Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetallen 8. Oxydation zu Trioxyd 8. Verhalten der wässerigen Lösung 8. Gewinnung von Schwefel aus SO_2-haltigen Gasen 38.

Eigenschaften des Gases 296. Verdichtung zu flüssigem Schwefeldioxyd 297. Volumgewichte desselben 297. Einwirkung desselben auf Eisen 297. Löslichkeit desselben in Ölen 298.

Bildung des Schwefeldioxyds 298.

Lösungen in Wasser s. schweflige Säure.

Prüfung des flüssigen Schwefeldioxyds 308.

Schwefeldioxyd aus Bisulfat 574, aus Natriumbisulfat 574, aus Säureteer 575. Darstellung im reinen und flüssigen Zustande 575. Verwendung desselben 581. Verwendungen 583. Wirklicher Gehalt der Röstgase daran 610. Bestimmung in Röstgasen 613. Methode von Reich 613. Andere Methoden 617. Bestimmung neben Stickoxyden 622. Gehalt der Austrittsgase aus dem Kammersystem 970. Bestimmung in den Austrittsgasen von Kontaktverfahren 1404.

Schwefelerze 16.

Schwefelkies (s. a. Pyrit), Gewinnung von Schwefel aus 34.

Eigentlicher Schwefelkies 59. Andere Kiese 60.

Analyse des Schwefelkieses s. Pyrit.

Zerkleinerung 455, von Hand 455, durch Steinbruchmaschinen 455.

Verbrennung s. Stückkiesöfen und Feinkiesöfen.

Vergleichung mit Rohschwefel und Blende als Material für Schwefelsäurefabrikation 504.

Statistisches 1503, 1504.

Schwefelmetalle, verschiedene 129.

Schwefelnatrium zur Behandlung von schwefligsäurehaltigen Gasen 573.

Schwefelöfen (für Rohschwefel) 434, einfachste 434, verbesserte 436, 437, 439, kontinuierliche 441, von Blair 442, von Glover 444, andere 446, 1533. Verbrennungsrückstand 453. Abkühlung der Gase 454.

Schwefelsäure, Bestimmung s. Pyrit und Schwefelsäureanalyse, wasserfreie s. Schwefelsäureanhydrid.
Schwefelsäure, rauchende 313. Eigenschaften 313. Schmelzpunkte 313. Siedepunkte 313. Volumgewichte 314. Herstellung eines Oleums von bestimmtem Prozentgehalt 315, 316. Spezifische Wärme 317. Lösungswärmen 318. Andere Eigenschaften 318. Wirkung auf Blei 359. Analyse 385.
Schwefelsäure, natürliches Vorkommen 318, im freien Zustande 319. Eigenschaften des Monohydrats 319. Dampf 320. Bildung 320. Hydrate 321.
Gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure 322. Destillierte Schwefelsäure 322. Kurventafel über ihre Eigenschaften von Knietsch 322. Englische (66grädige) Schwefelsäure 324.
Schwefelsäuregehaltstabellen 325. Tabelle von Lunge, Isler und Naef 329. Einfluß der Temperatur auf das Volumgewicht 335. Einfluß der Verunreinigungen auf dasselbe 335, des Schwefeldioxyds 336, der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 336, des Arsens 337, des Bleisulfats 337. Herstellung von Schwefelsäuren von beliebiger Stärke durch Mischen von konzentrierter Säure und Wasser 339. Schmelzpunkte und Gefrierpunkte von Schwefelsäuren 339. Beschaffenheit der Dämpfe 340. Siedepunkte 341. Spannung des Wasserdampfes bei Schwefelsäuren verschiedener Konzentration 342. Dampfdruck einiger Oleumsorten 345. Spezifische Wärmen 346. Lichtbrechungsvermögen 346. Viskosität 347.
Chemisches Verhalten 347. Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Wasser 347. Hygroskopizität 348. Bildung von Sulfosäuren 348. Verkohlende Eigenschaft 349.
Zersetzungen der Schwefelsäure 349. Aviditätsverhältnisse 349. Verbindungen mit Basen zu Salzen 350. Wirkung auf Metalle 350, auf Platin 350, auf Gold 351, auf Gußeisen 351, auf Schmiedeisen 354, auf Blei 356.
Verhalten der schwefligen Säure und Schwefelsäure gegen die Oxyde des Stickstoffs 360, gegen Stickoxydul 361, gegen Stickoxyd 361, gegen salpetrige Säure 362. Kammerkristalle 363. Bildung der Nitrosylschwefelsäure 365, deren Verhalten zu Wasser 366, zu Schwefelsäuren verschiedener Konzentration 367. Verhalten der Schwefelsäure zu Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) 368, rauchende, Fabrikation 1243. Transport 1407. Herstellung einer rauchenden Schwefelsäure von bestimmtem Anhydridgehalt 1408.
Schwefelsäure als Absorptionsmittel für die Säuren von Hüttenrauch 568. Entfernung aus Röstgasen für Sulfitzellulose 598.
Schwefelsäure-Analyse 379. Qualitative Erkennung 379. Quantitative Bestimmung 381, durch das Araeometer 325, auf volumetrischem Wege 381. Indikatoren dafür 381. Einstellung der Normalalkalilösung 383. Normalsäure 384.
Analyse von rauchender Schwefelsäure (Oleum, Anhydrid) 385, Verunreinigungen 385. Quantitative Analyse 386. Probenahme 386, von festem Oleum (Pyroschwefelsäure 386) in Kugelröhren 386. Glasfläschchen 387. Winklers Hahnröhre 388. Kugelhahnpipette 389. Andere Methoden 390. Ausführung der Analyse 390. Titrierung 392. Tabellen zur Umrechnung auf SO_3 392. Methode von Setlik zur Bestimmung des SO_3 in rauchender Schwefelsäure 392. Methode von Rabe 393, von Howard 394. Bezeichnung des Prozentgehalts 394. Einfluß der schwefligen Säure auf die Titrierung des Oleums 395. Verschiedene Methoden 396.
Quantitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen 397. Gasförmige 397, feste 397. Selen 398, 1533. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 399. Prüfung auf Arsen 402, 409, 1532, auf Eisen 1532, auf Quecksilber 1532, auf Stickstoffsäuren 411. Nitrometer 413, 1511. Gasvolumeter 417. Andere Methoden 425, auf salpetrige Säure 425. Permanganatmethode 425, 1532. Kolorimetrische Methode 428. Verhältnis der drei Stickstoffsäuren zueinander 431. Analyse von Gemengen von Schwefelsäure und Salpetersäure 432, von Abfallsäuren 432. Untersuchung auf ihre Brauchbarkeit zur Raffinierung von Petroleum 433.
Schwefelsäureanhydrid 309. Modifikationen 310. Eigenschaften derselben 310. Verbindungen mit Schwefel 311. Zerfall 311. Darstellung 312. Analyse 385. Vorkommen in Pyrit-

ofen-Röstgasen 607. Fabrikation 1243, durch Kontaktverfahren (s. d.) aus Abfallprodukten 1406 (s. d.).
Schwefelsäurefabrikation, Verbindung mit der Sodaindustrie 2, für andere Zwecke 2. Nebenprodukte 2. Geschichte 4. Ältestes Stadium 4. Erste wirkliche Fabrikation 5. Einführung der Bleikammern 5. Entwickelung in England und Schottland 5, in Frankreich 6. Einführung des kontinuierlichen Verfahrens 6, in Deutschland 7. Weitere Entwickelung 7.
Allgemeine Prinzipien 8.
Schwefelsäurefabrikation aus Schwefeldioxyd ohne Salpetersäure 1409, durch Kupfersulfat 1409, Ozon 1410, Chlor 1410, Knallgas 1410, ultraviolette Strahlen 1410. Kontaktverfahren 1411. Elektrizität 1411, aus Sulfaten und Bisulfaten 1411, aus Gips oder Anhydrit 1413, aus Kupfersulfat 1418, aus Eisenvitriollaugen 1418, durch chlorierende Röstung von Pyriten 1418, aus Abfallprodukten 1419.
Nebenprodukte 1421.
Schwefelsäuremonohydrat 321, 1532. Wirkung auf Eisen 352, auf Blei 359. Fabrikation 1199, durch Mischen von 66grädiger Säure mit Oleum 1199, durch Ausfrieren 1201, andere Verfahren 1202.
Schwefelsesquioxyd 296.
Schwefeltrioxyd, Bestimmung neben Schwefeldioxyd 308.
Eigenschaften s. Schwefelsäureanhydrid.
Vorkommen in Röstgasen 607.
Fabrikation 1243, durch Kontaktverfahren 1255 (s. d.). Neuere Vorschläge zur Verbesserung der Fabrikation 1385. Reinigung oder besondere Vorbereitung der Kiesofengase 1385. Kontaktsubstanzen 1392 (s. Kontaktverfahren). Bestimmung neben Schwefeldioxyd in den Gasen 1404. Bestimmung der Verluste 1404.
Schwefelwasserstoff, Gewinnung von Schwefel aus 41. Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation 137, 1508, 1538. Verbrennung, Öfen dafür 561. Darstellung zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 1040, aus Sodarückstand 1049.
Schweflige Säure 296. Lösungen in Wasser 299, 1531. Volumgewichte derselben 299. Reaktion mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen 300. Wirkung von Sauerstoff 300. Salze 300.
Schädliche Wirkungen 301, auf die Gesundheit 301, auf die Pflanzenwelt 301.
Nachweis, qualitativ 305, 1531, quantitative Bestimmung 306, 1531, neben Schwefelwasserstoff 307. Schwefeltrioxyd neben Schwefeldioxyd 308, in Sulfiten 308. Laugen für die Fabrikation von Sulfitzellulose 309. Anwendungen der schwefligen Säure 309.
Schweflige Säure, Verhalten zu Nitrosylschwefelsäure 373. Berücksichtigung bei der Titrierung von Schwefelsäure 386, 395.
Schweflige Säure (s. a. Schwefeldioxyd), Darstellung aus Rohschwefel 434 (s. Schwefelöfen), aus Schwefelkies 455 (s. d. und Pyritöfen). Behandlung von Schwefligsäure enthaltende Gasen, Hüttenrauch, Feuergase usw. 563.
Schwellen für Bleikammern 630.
Selen, Bestimmung in Rohschwefel 56, in Pyriten 117. Nachweisung in Schwefelsäure 398. Bestimmung in Schwefelsäure 411, als Verunreinigung in Röstgasen 599. Entfernung aus Schwefelsäure 1052, als Kontaktsubstanz 1401. Gewinnung aus Kiesabbränden 1432.
Semper-idem, Apparat zur Verteilung der Säure auf Türmen 835.
Silber als Kontaktsubstanz 1400. Gewinnung aus Pyritabbränden 1474.
Silicium, gegossenes, zur Füllung von Glovertürmen 883. Verwendung zu Konzentrationsapparaten 1107.
Siliciumnitrid für Konzentrationsgefäße 1107.
Siliciumtetrafluorid als Kontaktgift 1357, 1359.
Silit 883.
Siloxyd 1105.
Skorpion 1542.
Sodaindustrie, Definition 1. Produkte 1. Entwickelung 2. Zweige 2.
Sodarückstand, Gewinnung von Schwefel aus 34.
Stadeln für Erzröstung 459.
Stangenschwefel 48.
Statistik über Schwefelsäure 1486.
Staubfänger s. Flugstaub.
Steinbrechmaschinen von Blake 456, von Motte 457, andere 458.
Steinkohlenrauch s. Hüttenrauch.
Steinzeugfüllung für Gay-Lussactürme 817.
Steinzeugvorlagen für Salpetersäure 185.
Stickoxyd, Löslichkeit in Schwefelsäure 361, in Salpetersäure 202. Andere

Eigenschaften 203. Darstellung von reinem 216, 1518. Verhalten gegen Schwefelsäure 361. Bestimmung 425, in Austrittsgasen 979.
Stickoxydul, Entstehung 228, 361, 365. Verhalten gegen Schwefelsäure 361. Bestimmung zu Kammergasen 623. Bildung in den Bleikammern 953. Ursachen davon 954. Bestimmung in Austrittsgasen 981. Darstellung 1518.
Stickstoff, Darstellung von reinem 216, 269, 1518, 1527. Oxydation s. Salpetersäure. Bildung in den Bleikammern 953.
Stickstoff, aktiver 237, 238, 1522.
Stickstoffhexoxyd 217.
Stickstoffoxyde, Wirkung der schwefligen Säure und Schwefelsäure auf 360. Nachweis in Schwefelsäure 399. Bestimmung in Röstgasen 622, in Austrittsgasen 622. Verhalten gegen Schwefelsäure 809. Absorption durch Gay-Lussactürme (s. d.) auf anderen Wegen 824, 1527. Darstellung aus Stickstoff 252, 1522.
Stickstoffperoxyd (s. a. Untersalpetersäure). Darstellung im reinen Zustande 216. Frage seiner Anwesenheit in Bleikammern 961. „Freies" Stickstoffperoxyd 962. Verhalten in den Bleikammern 1014. Transport von flüssigem 1518.
Stickstoffsäuren, Bestimmung in Schwefelsäure 411.
Stickstofftrioxyd 201, 202, 204, 1514, 1518.
Stickstofftetroxyd s. Stickstoffperoxyd.
Stickstoffverbindungen, Entfernung aus Schwefelsäure 1050.
Stoßen beim Destillieren von Schwefelsäure, Maßregeln dagegen 1057.
Strahlkies 60.
Streudüsen zur Einführung von Wasser in die Bleikammern 765.
Stückkies, Zerkleinerung 455.
Stückkiesöfen 459. Rösten in Haufen oder Stadeln 459. Schachtöfen 460, 1535. Öfen mit Rost und Aschenfall 461. Englische Rostbrenner 462. Öfen der Rhenania 470. Türen der Kiesöfen 472. Mauerwerk 472. Dimensionen 473. Ofenbatterien 474. Bleipfannen auf den Öfen 475. Einführung der Salpetermischung 475. Besondere Arten von Stückkiesöfen 476.
Stückkiesöfen, Betrieb 477. Ingangsetzen 477. Fortführung 478. Schwefel in den Abbränden 478, 487. Grundlagen des Röstprozesses 480. Regeln für den Zutritt der Luft 487. Schüteln der Roststäbe 490. Beobachtung der Temperatur 492. Bildung von Sauen 488, 492. Einfluß der Feuchtigkeit 493. Beschickungsmenge 494.
Sublimierter Schwefel 48.
Sulfanilsäure-Methode zur Nachweisung von salpetriger Säure 400.
Sulfat 2.
Sulfate, Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation 1411.
Sulfite, Untersuchung 308.
Sulfitzellulose, Laugen für Fabrikation 309. Reinigung der Röstgase dafür 598.
Sulfonitronsäure 1017.
Sulfurimeter 45.

Tambour zur Einführung von Salpetersäure in die Bleikammern 745.
Tangentialkammern von Th. Meyer 659. Verbesserungen derselben 661.
Tantal als Material für Schwefelsäurekonzentrationsapparate 1169, als Katalysator 1398.
Tantiron 1169, 1512.
Teerige Abfallsäure, Gewinnung von Schwefeltrioxyd daraus 1406.
Telleröfen 542.
Tellur als Katalysator 1401.
Temperaturen in den Bleikammern 941. Wirkung der Speisung mit Wasserdampf oder mit zerstäubtem Wasser 947. Einfluß von Wasserdampf und Salpeter 948, abnorme Erscheinungen 950. Kühlung der Kammern usw. 951. Einfluß des Temperaturwechsels auf die Reaktionen in den Kammern 999.
Thallium, Gewinnung aus Kiesabbränden 1420.
Theorien des Schwefelsäurebildungsprozesses in den Bleikammern 983, von Clément und Desormes 983, Davy 984, Berzelius 984, Peligot 985, Weber 986, Winkler 988, Lunge 989, Lunge und Naef 990, Raschig 991, Lunge 992, Sorel 997, Ostwald 1001, Bredig 1002, Brode 1002, Trautz 1006, Divers 1008, Raschig 1008, Lunge 1008, Engler u. Weißberg 1009, Raschig 1010, Lunge 1010, Raschig 1011, Lunge 1013, Lunge u. Berl 1013, Neumann 1018, Littmann 1019, Le Blanc, Nernst, Raschig 1019, Lunge u. Berl 1020, 1021, Baker, Mandl und Ruß, Foerster und Koch 1021, Bodenstein, Jurisch, Wentzki, Raschig 1022. Berl, Wentzki 1023, Divers, Raschig

1024, Reynolds u. Taylor, Briner und Pylkow, Briner und Kühne, Hempel, Heymann 1025, Richter, Hering 1026, Wentzki 1027.
Thermometer in den Bleikammern 735, 944.
Thiogenverfahren 39.
Thoriumlegierungen als Kontaktsubstanz 1401.
Titaneisen als Kontaktsubstanz 1401.
Tonerde zur Absorption der Säuren aus Hüttenrauch 571.
Tonwaren zur Füllung von Glovertürmen 883.
Torfmoor, Darstellung von Salpetersäure daraus 1513.
Transport von Oleum auf Dampfschiffen, Vorschriften dafür 1407.
Transportgefäße für Säuren 287, 1530, 1546.
Tropaeoline 383.
Tropfensammler für Bleikammern 733, 734.
Tropfsäure in Bleikammern 929. Regeln für Beobachtung 932.
Turills 185.
Türme zwischen den Bleikammern 692 (siehe Zwischentürme und Plattentürme). Anderweitige Turmapparate 710. Zur Herstellung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure mittels Salpetersäure 717 (Griesheimer System 718. Opels System 722). Andere Turmsysteme 726, 1541, 1542. Pläne für ein Kammersystem mit Türmen 1216. Absorptionstürme für SO_3-Gase 1403. Untersuchung der Austrittsgase 1404.

Überlaufvorrichtungen für Verteilung der Säure auf Gay-Lussactürmen usw. 828.
Ultraviolette Strahlen zur Darstellung von Schwefelsäure 1410.
Unfälle beim Umfüllen von Gay-Lussactürmen 820.
Untersalpetersäure, Zusammensetzung 368. Verhalten zu Schwefelsäure 368, 369, 370, 371, 372, 858.
Frage ihrer Anwesenheit in der Nitrose 858.

Vakuumkondensation für Salpetersäure 193. Vakuum-Konzentration der Schwefelsäure 1194. Apparat von Krell 1194, für Abfallsäuren 1195.
Vanadiumverbindungen als Kontaktsubstanzen für Darstellung von Schwefeltrioxyd 1399, 1400.
Ventilatoren zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern 784, aus Steinzeug 785, 789, aus Hartblei 785, 786, 1182, aus Eisen 787.
Verbindungsröhren zwischen den Bleikammern 674.
Vergiftungen durch nitrose Gase 940.
Verpackung und Versendung der Schwefelsäure 1203. Gasballons 1203. Kesselwagen 1207. Schutz des Eisens durch Ausbleien usw. 1209. Transport auf Wasserwegen 1209. Mischung der Säure mit Kieselgur 1209, mit anderen Substanzen 1210.
Verteilung der Säure auf Gay-Lussactürmen 826, auf Glovertürmen 891.
Verunreinigungen der Schwefelsäure 1028.
Vitreosil 220, 741, 880, 1058, 1104. Verwendung zu Kaskadenapparaten für Konzentration der Schwefelsäure 1105, 1107, für Säurekühler 1133, für Keßler Apparate 1184.
Vitriolöl, rauchendes, s. Schwefelsäure, rauchende.
Vitriolstein 1244.
Volumen von feuchten Kammergasen bei höherer Temperatur und bei verschiedener Stärke der Kammersäure 807.
Volviclava 852, 871, 877, 894, 1185.

Wasser zur Absorption der Säuren aus Hüttenrauch 567, Einführung in die Bleikammern in zerstäubter Form 762. Vermeidung seiner Anwendung in leeren Kammern 916. Einführung im Kammerbetrieb 925. Folgen einer falschen Zuführung 931. Schädlichkeit bei Kontaktverfahren 1290, 1351.
Wasserbatterie von Guttmann zur Salpetersäurekondensation 192.
Wasserdampf, Entwickelung für den Bleikammerbetrieb 756. Registriermanometer 754. Leitungsröhren 758. Regulatoren 759. Zahl der Dampfstrahlen 759. Apparate für Einführung in die Kammern 760. Gesamtmenge des für ein Kammersystem erforderlichen Wasserdampfes 761. Einführung in die Bleikammern 917, 925. Folgen von falscher Zuführung 931.
Wasserkies 60.
Wasserkühlung für die Salpetersäurekondensation 186.
Wasserzerstäubungsapparate 762, aus Platin 764. Streudüsen 765. Einrichtung von Benker 766. Andere Apparate 767, 1542, automatische Regulierung 769. Vorteile der Spei-

sung der Kammern mit zerstäubtem Wasser 770.
Weinbergbestäubung, Schwefel zur 47.
Wismut, Wirkung von Schwefelsäure auf 356, 358, 360.
Witherit (Alaunschiefer) 67.
Wolfram als Kontaktsubstanz 1401.
Wolframlegierungen für Schwefelsäurekonzentrationsapparate 1171.
Woulfsche Flaschen zur Absorption von nitrosen Gasen 824.

Zeiodelit 626.
Zerstäubung von Säure in den Bleikammern 692, von Salpetersäure 748 (s. d.), von Wasser 762.
Ziegel, säurefeste 877, blaue 877.
Zink, Bestimmung in Pyriten 115, in Zinkblende 121, Titrierung mit Schwefelnatrium 121, belgische Methode 121, deutsche Methode 123. Schnellmethode 124. Ferrocyankaliummethode 124. Verwendung zur Zurückhaltung der Säuren aus Rauchgasen 572. Gewinnung von Zink und Zinksalzen aus Kiesabbränden 1427.
Zinkblende 118. Vorkommen 118. Statistisches 1507. Zusammensetzung 119. Chemische Untersuchung: Schwefel 120. Zink 121. Blei 127. Kalk und Baryt 127. Arsen, Kohlensäure, Fluor 128. Strontium 1507. Verwertbarer Schwefel 129. Einführung in die Schwefelsäurefabrikation 534. Aufbereitung 1537. Erste Öfen 535. Rhenania-Öfen. Neuere Öfen 539, 1539. Mechanische Blende-Röstöfen 540, 1437, 1536. Rotierende Trommeln 541. Rotierende Herdöfen 541. Lange Öfen mit geradliniger Führung der Krähler 543. Öfen mit rotierenden Krählarmen 544. Vergleichende Kritik der verschiedenen Blendeöfensysteme 549.
Rückstände vom Rösten der Blende und ähnlichen Erzen 551. Untersuchungsmethoden dafür 553.
Behandlung von Erzen, die neben Zinkblende noch andere schwefelarme Sulfide enthalten 555.
Vergleichung der Röstgase von Blende mit denen von Rohschwefel und Schwefelkies 604. Zusammensetzung der Röstgase 606.
Briketts aus Zinkblende 1536.
Zinkkarbonat, Zinkoxyd zur Zurückhaltung der Säuren aus Rauchgasen 572.
Zug in den Bleikammern, Hervorbringung 772. Berechnungen darüber 773. Vorrichtungen dafür 775, 1542. Abzugsrohr hinter der letzten Bleikammer 777. Injektoren 777, durch einen Schornstein 778. Regulierungsvorrichtungen 780, automatische 782. Mechanische Zugbeförderung durch Ventilatoren 784. Regeln für den Zug im Kammerbetrieb 918. Wirkung von übermäßigem Zuge 920, von ungenügendem Zuge 921. Regulierung 921. Angaben über passende Zug- und Druckverhältnisse in den Kammern 923.
Zugmesser für die Bleikammern 490, 735, 795, von Fletcher 796. Tabellen dafür 798, von Swan 802, andere 804. Differentialmanometer 805, anderweitige Methoden, zur Abschätzung des Zuges 806. Allgemeine Bemerkungen über den Wert der Zugmessungen 806. Berücksichtigung des Barometerstandes 924.
Zugregulatoren 780.
Zwischentürme für die Bleikammern 692. Erste Einführung 692. Plattentürme 693 (s. d.). Andere Turmsysteme 1541.
Zylinder aus Steinzeug für Gay-Lussactürme 817, für Glovertürme 883, 884.



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
-7-