

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 10.

Über die Reactionen in der Bleikammer, mit besonderer Rücksicht auf die Verminderung des zur Schwefelsäurebildung erforderlichen Raumes.

Von
G. Lunge.

Am Schlusse meiner Betrachtungen über die Theorie des Bleikammerprocesses (Ber. deutsch. chem. Ges. 1888 S. 86; d. Z. 1888 S. 208) hatte ich als meine Ansicht ausgesprochen, dass dieser, von der Praxis in den meisten anderen Richtungen fast bis zur Grenze der Vollkommenheit ausgebildete Process doch in einer Richtung noch der Verbesserung fähig sei, nämlich in Bezug auf Verminderung des ungeheuren, durch die heutige Art der Fabrikation beanspruchten Raumes und der entsprechenden Anlagekosten. Ich hatte daselbst auch einige Andeutungen über die verschiedenen Wege, die man sich zur Erreichung des genannten Zieles denken könne, gegeben, aber hatte dieselben schon darum nicht weiter verfolgt, weil dies in einer wesentlich der reinen Wissenschaft gewidmeten Zeitschrift nicht am Platze gewesen wäre. In erster Linie hatte ich schon damals an die Möglichkeit gedacht, den Schwefelsäurebildungsprocess durch Anprall der Gase an feste Flächen zu beschleunigen, wie dies ja schon seit vielen Jahren, wenn auch ohne grossen Erfolg, versucht worden ist¹⁾. Die Glaswände von Ward und in der Schnorf'schen Fabrik, die mit Koks gefüllten Kammern von Gossage und Anderen, der Apparat von de Hemptinne, von Verstraet, von Lardani und Susini haben allerdings keinen Erfolg gehabt, und ebenso wenig lässt sich dies von demjenigen von Thyss aussagen, dessen Beschreibung unten folgen wird. Aber ich bin trotzdem der Überzeugung, dass diesen Bestrebungen ein durchaus rationelles Princip zu Grunde liegt und dass ihr Fehlschlagen nur daran liegt, dass die technische Lösung der gestellten Aufgabe eine ungenügende war — gerade wie nach vielen kostspieligen Missgriffen das Ammoniaksodaverfahren, zuerst

und immer noch im hervorragendsten Maasse durch Solvay, allein in Folge von mechanischen Verbesserungen seine triumphirende Stelle eingenommen hat.

Ehe ich weiter gehe, möchte ich mir erlauben, das verhältnissmässig noch wenig bekannte Verfahren von Thyss näher zu besprechen, gerade weil dieses in den letzten Jahren neue Hoffnungen in der erwähnten Richtung erweckt hatte. Bis jetzt ist davon nur die Patentbeschreibung (D.R.P. 80211; Fischer's Jahresb. f. 1886 S. 216) bekannt geworden, welche jedenfalls diejenige Form des Apparates zeigt, die in der von dem Erfinder geleiteten Fabrik zu Baku errichtet war. Ausserhalb derselben scheint das Thyss'sche System nur an einem Orte, nämlich bei Sclopis & Co. zu Turin, in einer von Herrn Ad. Meyer aus Paris (rue Brochant 5) abgeänderten Form ausgeführt worden zu sein, deren Beschreibung, sowie die Anführung der damit gemachten Erfahrungen ich der Güte des Herrn Director Dr. Kretzschmar verdanke. Die folgenden Angaben mache ich mit Bewilligung beider genannter Herren.

Zwischen den Kammern eines Systemes von etwa 1800 cbm Inhalt sind vier Bleithürmchen eingeschaltet, welche rechteckigen Querschnitt und einen als Schiff gestalteten Boden haben. Sie sind 3,50 m hoch und $2,50 \times 0,80$ m im Querschnitt, haben also jedes 7 cbm Inhalt. Die innere Einrichtung zeigt Fig. 109 bis 111. Auf dem Boden stehen 8 hölzerne (oder eiserne), überbleite Träger. Auf diesen sind, vermittels entsprechenden Löchern, eine Anzahl von Plattenpaaren in der Art aufgereiht, dass die Gase gezwungen sind, einen zickzackförmigen Weg an ihnen vorbei zu nehmen. Die Einzelplatten bestehen aus überbleiten Holzrahmen; die Bleiverkleidung setzt sich nach der Mitte zu in ein einfaches Bleiblech fort, welches in der Mitte ein ganz kurzes Bleiröhrchen trägt, um die sich condensirende Säure ablaufen zu lassen, welche schliesslich von den untersten Platten durch ein längeres Röhrchen in einen aussen befindlichen Aräometercylinder läuft. Jede Platte hat die volle Thurmweite, nämlich 80 cm und eine Länge von 115 cm; die Dicke beträgt aussen am Rahmen mit der Überbleitung 35 mm.

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung in meinem Handbuche der Sodaindustrie Bd. I S. 259 u. 265.

Die Platten haben jede im Rahmen vier ausgebleite Löcher, um auf die überbleiten Eisen- oder Holzträger aufgesteckt werden zu können. Diese Führungslöcher sind jedoch abwechselnd so angebracht, dass immer das 1., 3., 5. u. s. w. Plattenpaar in der Mitte zusammenstösst und an beiden Schmalseiten Durchgänge von je 10 cm Breite für die Gase lässt, während das 2., 4., 6. Paar u. s. w. an die Schmalseiten anstösst und in der Mitte einen Durchgang von 20 cm

Dampfstrahlgebläse zur Beförderung des Zuges. Die Verbindung mit den Kammern wird durch Bleikanäle hergestellt, welche auf den Thürmen in hydraulischen Verschlüssen ruhen, so dass man leicht einen Thurm abstellen kann. Auf dem Boden der Thürme befindet sich eine Säureschicht von 40 cm Höhe mit Überlauf in die nächste Bleikammer.

Die einzelnen Thürme waren nun in folgender Weise vertheilt. Zuerst kam eine kleine Bleikammer von $6,6 \times 8,06 \times 4,62$ m,

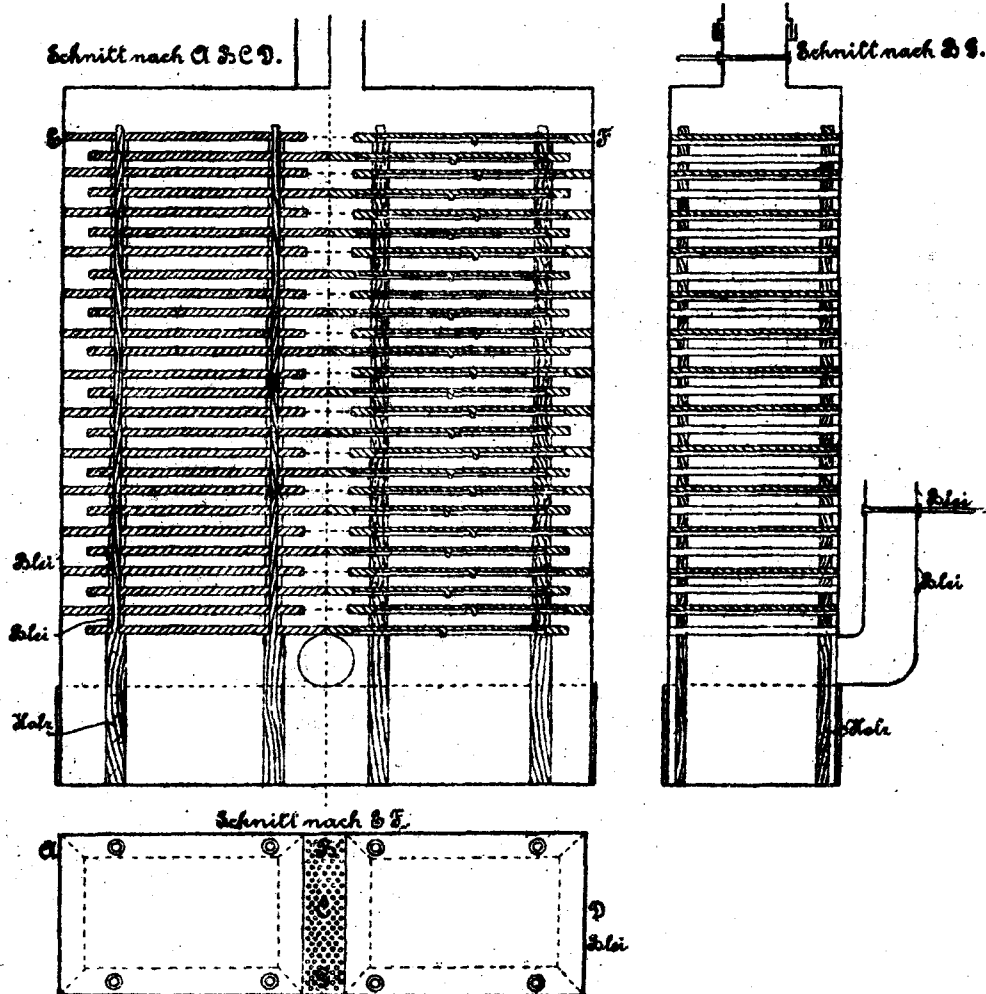


Fig. 109 bis 111.

Breite offen lässt, welcher übrigens mit einem auf die vier benachbarten Träger aufgesteckten Bleisieb bedeckt ist. Die einzelnen Plattenpaare werden durch kurze Bleirohrstücke, welche auf den Führungsposten aufgesteckt werden, in lichten Entfernungen von etwa 7 cm von einander gehalten. Im Ganzen enthält jeder Thurm 25 Plattenpaare.

Die Gase treten in den Thurm oben durch ein Bleirohr von 82 cm lichtem Durchmesser ein und unten durch ein ähnliches Rohr aus; in beiden Röhren befinden sich

darauf ein Thurm, dann eine grosse Kammer von $22,9 \times 8,07 \times 4,55$ m, dann zwei Thürme, dann wieder eine kleine Kammer von $9,1 \times 5,21 \times 4,05$ m, und zwischen dieser und dem Kamin noch ein Thurm — also zusammen vier Thyss'sche Thürme. Ausser den oben erwähnten Dampfstrahlgebläsen am Eingange und Ausgange jedes Thurmes waren noch eben solche am Eingange und Ausgange des ganzen Systems vorhanden, welches übrigens nicht mit einem Gay-Lussac- und Gloverthurme versehen war.

Die practische Arbeit mit diesem System zeigte, dass in dem ersten Thurme 7,3 mal so viel Säure producirt wurde, als in einem gleich grossen Kammerraum; in dem zweiten und dritten zusammen 3,4 mal, in dem vierten 1,2 mal, im Durchschnitt aller 4 Thürme 3,9 mal so viel Säure als in einem gleich grossen Kammerraum. Thyss selbst will allerdings in seinen Thürmen für je 1 cbm Inhalt in 24 Stunden 20 bis 30 k H_2SO_4 producirt haben, was bei der Annahme von 2,7 k H_2SO_4 für je 1 cbm gewöhnlichen Kammerraumes eine Production von 7,4 bis 11,1, im Durchschnitt also 9,25 mal so viel als in gewöhnlichen Kammern bedeuten würde. Da augenscheinlich in Turin der letzte Thurm kaum als wirksam betrachtet werden konnte, so darf man den in Turin in den übrigen Thürmen erhaltenen Durchschnitt vielleicht auf 5 mal der Production eines gleichen Kammerraumes ansehen.

Der Betrieb konnte aber in Turin nicht lange fortgesetzt werden, weil es sich zeigte, dass trotz der vielen Strahlgebläse der Zug in dem Systeme unerträglich gering war. Die Öfen stiessen das Gas derartig zurück, dass die Arbeiter es kaum ertragen konnten. Der Pyrit wurde unvollständig abgeröstet, das Nitrat unvollständig zersetzt; die Säure kam selbst in der ersten Kammer bestenfalls nur auf 48° B., das Ausbringen nur auf 115 H_2SO_4 auf 100 Theile 47 bis 48proc. Pyrit, mit einem Minimalverbrauche von 5 Proc. Salpeter auf 100 Schwefelsäurehydrat und einem mindestens um ein Drittel höheren Dampfverbrauch als bei normal arbeitenden Systemen. Auch die Anbringung eines besseren Gebläses als der ursprünglich angewendeten (einfacher Löcher mit Dampfausströmung) half nicht viel. Nach beinahe einem Jahre sehr mühevoller und durch viele Pausen unterbrochener Versuche wurde das Verfahren eingestellt; obwohl man von der Richtigkeit des Principes überzeugt blieb, so war doch mit der vorliegenden Ausführung dasselbe nicht durchzuführen.

Beim Abreissen der Thürme zeigte es sich, dass der vorderste kaum gelitten hatte, der zweite ein wenig mehr, der dritte noch etwas mehr; der letzte aber (am Schluss des Systems) zeigte sogar viele Löcher in den Platten und starke Krusten von Bleisulfat, was auch kein Wunder ist, wenn man bedenkt, dass die Säure hier kaum auf 13° B. kam und [selbstverständlich!] sehr viel Salpetersäure enthielt, so dass trotz der kurzen Arbeitszeit schon grosse Zerstörung eintreten konnte.

Nach den mir gegebenen Erklärungen des Herrn Ad. Meyer wäre eine Abhilfe

der in Turin gefundenen Übelstände darin zu suchen gewesen, dass man die provisorischen Gebläse und Sauger aus Weichblei durch richtig construirte Hartblei-Apparate ersetzt hätte, welche es gestattet hätten, den Dampfverbrauch gehörig zu regeln und stets unterhalb des für die chemische Fabrikation erforderlichen Gesamtverbrauches zu halten. Örtliche Verhältnisse haben es verhindert, dass diese Veränderungen ausgeführt wurden, nach deren Durchführung Herr Meyer sich eine durchaus geregelte Fabrikation versprach. Es lässt sich auch kaum bezweifeln, dass mit besseren Strahlgebläsen günstigere Ergebnisse erhalten worden wären.

Nach meinem Dafürhalten lag der Hauptgrund des dortigen Fehlschlagens eines im Princip wohl richtigen Verfahrens ganz wesentlich in folgendem Umstande. Der Zug in dem System war vielleicht schon von vornherein durch etwas knapp bemessene Weite der Rohrleitungen behindert; aber noch mehr musste die gar zu starke Zickzackführung in den Thürmen diese Wirkung haben. Um dies zu bekämpfen, griff man eben zu dem Mittel der Dampfinjection, musste aber dann, vielleicht nur in Folge der Nichtanwendung von richtig construirten (düsenförmigen) Strahlgebläsen weit mehr Dampf in das System einführen, als es vertragen konnte. Daraus erklärt sich nicht allein die zu grosse Verdünnung der Säure, sondern auch der unregelmässige Kammergang und mithin das schlechte Ausbringen.

Übrigens zeigt eine kleine Berechnung, dass das Thyss'sche System nichts weniger als eine Ersparniss an Anlagekosten ergibt. Ein Thyss'scher Thurm von den in Turin gewählten Abmessungen ($2,5 \times 0,8 \times 3,5$ m) hat eine

Bleioberfläche für den Mantel von	27 qm;
dazu kommen 50 Platten zu 1,5 qm (den	
Rahmen von 15 cm Breite doppelt	
gerechnet)	75 -
25 Bleisiebe, 20×80 cm	4 -
Pfosten, Röhrchen u. s. w.	8,5 -
Überschlag beim Löthen mindestens	5,5 -
	120 qm

Die vier Thürmchen von zusammen 28 cbm Inhalt beanspruchen also eine Bleifläche von 480 qm. Vergleichen wir dies ohne auf die weitaus grösseren Arbeits- und anderen Nebenkosten zu achten, mit dementsprechender Blei-Fläche für gewöhnlichen Kammerraum, und setzen wir den letzteren gar nicht einmal nach den Turiner Resultaten, sondern nach dem von Thyss selbst angegebenen Maximum gleich zehnmal so gross, wie denjenigen der Thyss'schen Apparate

für gleiche Production, so kommen wir auf eine Kammer von 280 cbm Inhalt, also etwa $5 \times 5 \times 14$ m. Eine solche würde aber nur eine Bleioberfläche von $4 \times 5 \times 14 + 2 \times 5 \times 5 = 330$ qm haben, gegenüber 480 qm für die vier Thyss-Apparate; bedenkt man gar, dass man so kleine Kammern für gewöhnlich nicht baut, und dass grosse Kammern im Verhältniss viel weniger Blei als kleine brauchen, so wird man nicht fehlgehen, wenn man sagt, dass die Thyss-Apparate beinahe doppelt so viel Blei brauchen, als der im besten Falle gleichwerthige Kammerraum, und viermal so viel, als man in Turin wirklich fand. Das Blei der Platten etwa dünner als gewöhnliches Kammerblei zu nehmen, wäre bei der Abwesenheit jeder Luftkühlung an diesen Apparaten sicher eine schlechte Ökonomie.

Einen Grundfehler des Thyss'schen Systems muss ich aber in der Anwendung der inwendigen Bleiplatten oder Bleisiebe sehen. Hier, wo das Blei nicht wie dasjenige der Kammerwände, durch die Berührung mit Luft von aussen gekühlt und vor zu starkem Angriff durch die Kammergase und Dämpfe geschützt wird, muss es gerade dann am meisten leiden, wenn die Thürmchen wirklich ihre Schuldigkeit thun, weil dann die Temperatur durch die chemische Reaction entsprechend hoch gesteigert wird. Man steht also vor dem Dilemma: entweder verwendet man die Thyss'schen Thürmchen so, dass sie wirklich viel Säure produciren, und dann werden sie schnell zu Gründe gehen, oder aber man stellt sie an Stellen auf, wo sie nicht sehr warm werden können, wo sie aber dann auch keine Arbeit verrichten (s. o.). Wenn wir aber vor allem bedenken, dass, wie oben erwiesen, das Thyss'sche System alles eher als eine Ersparniss an Anlagekosten bedeutet, so werden wir in diesem Systeme wohl keinesfalls die richtige Lösung der oben gestellten Aufgabe: die Schwefelsäurebildung durch Anprall der Gase an feste Flächen zu beschleunigen, erblicken können.

Inzwischen ist nun aber auch die theoretische Seite dieser Frage von zwei verschiedenen Seiten, nämlich durch die Herren Schertel in Freiberg und Sorel in Paris weiter gefördert worden. Beide gehen aus von dem von Naef und mir (Chem. Ind. 1884 S. 13, 1885 S. 285) beobachteten markwürdigen Verlauf der Schwefelsäurebildungscurve in der Bleikammer, und beide schliessen sich gerade auf Grund ihrer eigenen Forschungen ganz und gar meiner Theorie der Bleikammerprocesses (Ber.

deutsch. G. 1885 S. 1390 und 1888 S. 71) an, geben aber sehr werthvolle Erweiterungen dieser Theorie, auf die ich mir erlauben will, hier einzugehen.

A. Schertel (Chem. Ind. 1. 1889 S. 80) knüpft an die von Naef und mir zu Ütikon in vielen Versuchen beobachtete und auch durch einige spätere Versuche von Naef zu Widnes bestätigte Erscheinung an, wonach die Curve der Schwefelsäurebildung in einer Kammer erst steil ansteigt, darauf sehr flach verläuft, dann aber beim Eintritt in die nächste Kammer wieder steiler ansteigt und auch in dieser sich weiter hinten wieder verflacht (vgl. besonders die graphische Darstellung in Chem. Ind. 1884 S. 15 u. 16). Schertel hat in den Schwefelsäurefabriken der Muldener und Halsbrückner Hütten hiermit durchaus übereinstimmende Beobachtungen gemacht (ebenso, wie wir sehen werden, Sorel in Chauny), und darf man wohl jetzt die erwähnte Erscheinung als im Allgemeinen für Bleikammersysteme gültig betrachten.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle die Bedenken zu zerstreuen, welche Hurter (J. Ch. Ind. 1889 S. 167) gegen die von uns Allen angewendete Untersuchungsmethode geäussert hat. Er hält es für unrichtig, den Fortschritt der Schwefelsäurebildung durch Gasanalysen zu untersuchen, welche das allmähliche Verschwinden der Schwefelsäure feststellen, weil ja nach Naef's und meinen eigenen Untersuchungen die Gase in der Kammer „gleichförmig vertheilt“ seien (uniform distribution of all the gases through the chamber). Es könnten sich also immer die reicheren Eintrittsgase mit den ärmeren Kammergasen mischen. Gasanalyse könne zwischen dieser Ursache und der Entfernung der Schwefelsäure durch ihre Verwandlung in Schwefelsäure nicht unterscheiden. Die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung könne man nur durch Beobachtung der wirklich an verschiedenen Stellen der Kammer gebildeten und in den Tropftischen aufgefangenen Menge von Schwefelsäure messen. — Sowohl dem negativen wie dem positiven Theile dieser Äusserungen muss ich denn doch entschieden widersprechen. Es ist ein mir unbegreifliches Missverständniss, dass Naef und ich erwiesen haben sollen, dass die Gase durch die ganze Kammer hindurch gleichmässig vertheilt, d. h. vollkommen gemischt und gleichmässig zusammengesetzt sein sollen. Unsere Untersuchungen haben ja im Gegentheil gezeigt, dass eine solche (annähernde) Gleichmässigkeit nur in jedem bestimmten Querschnitt im rechten Winkel zur Längsachse der

Kammer stattfindet, dass aber in der Längsrichtung der Kammer die Gase sich in regelmässiger Weise verändern; unsere Curven sind ja eben eine Veranschaulichung dieser Veränderung! Und wie kann es auch anders sein? Am einen Ende dringt fortwährend ein Strom von Gasen ein, und erst 30 oder 40 m weiter strömen die Gase ebenso fortwährend aus. Muss da nicht der Gasstrom durch die Kammer fortschreitend gedacht werden, sei es in gerader Linie, oder, wie wir mit Abraham annehmen (dessen Theorie auch Sorel zustimmt), in Spiralgängen? Ist es denkbar, dass die Gase gleich an das Ende der Kammer fliegen und entgegengesetzt der Zugrichtung wieder zum vorderen Ende zurückkehren? Gerade wenn eine solche Annahme nicht schon von vornherein undenkbar wäre, würde sie durch unsere Beobachtungen widerlegt worden sein. Ich kann mir noch heut nicht vorstellen, wie man den Fortgang der Schwefelsäurebildung in sicherer Weise ermitteln könnte, als eben durch Analyse der Gase, und habe auch noch nirgend als von Hurter einen Widerspruch dagegen gehört, den aber auch dieser nicht begründet. Auch in der betreffenden Versammlung ist der Ausspruch Hurter's von dem Berichterstatter (Hamburger) entschieden angefochten worden. Ein Nachtheil der Gasanalyse ist allerdings vorhanden, und leider unvermeidlich. Beim Absaugen der Gasproben werden in dem Glasrohr, die Gase besser gemischt und mit den Flächen des Rohres in Berührung gebracht, und wird daher die Reaction etwas weiter als in der Kammer gehen. Dies kann aber nur in sehr geringem Maasse geschehen, wie es gerade die Ergebnisse selbst zeigen, jedenfalls weil der Durchgang der Gase beim Absaugen der Proben ein sehr schneller ist. Auch habe ich schon in Ber. deutsch. G. 1888 S. 78 darauf hingewiesen, dass die Analysen der vorderen Kammergase vermuthlich die Menge von NO zu gross, diejenige von SO₂ zu klein erscheinen lassen, weil in der Flüssigkeit selbst noch Reaction eintreten wird. Aber diese unvermeidlichen Fehlerquellen zeigen ja, dass der Unterschied zwischen den vorderen und hinteren Kammergasen vermuthlich noch grösser ist, als wir ihn hingestellt haben, sprechen also um so mehr gegen Hurter's Ansicht; und jedenfalls sind diese Fehlerquellen sehr viel geringer als die, welche beim Beobachten der auf den Tropftischen gesammelten Säuremenge vorhanden sind.

Auf der anderen Seite übersieht Hurter, wenn er den Fortgang der Schwefelsäurebildung durch Messung der in den Tropf-

tischen aufgefundenen Säure ermitteln will, dass die völlige Unzulässigkeit dieser Methode schon wiederholt erwiesen worden ist, am gründlichsten von Naef (Chem. Ind. 1885 S. 286); und der ganze Inhalt des vorliegenden Aufsatzes beweist dasselbe —, nämlich dass die Tropftische als Anprallflächen dienen, und durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer neu gebildete Säuremenge messen, sondern die locale Niederschlagung einer viel grösseren Säuremenge hervorrufen, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen (nach Naef), sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und Reaction der Producte, wie Schertel und Sorel es behaupten, und wie ich selbst es als eine neben der Naef'schen Erklärung hergehende und vermuthlich in der That noch wichtigere Wirkung ansehe. Die von Hurter vorgeschlagene Methode wird also für den vorliegenden Zweck ganz unbrauchbare Ergebnisse liefern.

Am unverständlichsten ist es mir, dass Hurter behauptet, es sei sehr wenig Unterschied in der Schwefelsäurebildung zwischen dem Anfang und dem Ende der Kammer. Dies scheint mir im geradesten Widerspruch zu seiner eigenen, so geistreichen Theorie des Schwefelsäureprocesses (J. Chem. Ind. 1882 S. 8, 43, 49; Fischer's Jahrest. 1882 S. 240) zu stehen, wonach die Reactionscurve erst steil ansteigt, um sodann ganz flach zu verlaufen. Hiermit ist denn doch gerade seine letzte Behauptung einer gleichmässigen Schwefelsäurebildung in der Kammer gar nicht zu vereinigen, während die Beobachtungen von Naef und mir, wie wir damals zeigten (Chem. Ind. 1884 S. 15, 1885 S. 286), mit der Hurter'schen Theorie im Allgemeinen in Einklang stehen, und nur die Abweichung zeigen, dass die Curve beim Eintritt in jede neue Kammer wieder steiler wird. Dies kommt eben daher, dass hierbei ein in Hurter's Theorie nicht eingeschlossenes Moment auftritt; die Berührung mit der Endwand und das Zusammendrängen der Gase in dem Verbindungsrohr, wodurch der Process neu belebt wird. Die Thatsache einer solchen Neubelebung ist nun gar nicht mehr in Zweifel zu ziehen; es kann sich nur noch um deren Erklärung und um die weiter daraus zu ziehenden Folgerungen handeln.

Die von Naef und mir 1884 gegebene Erklärung jener Erscheinung war die, dass im letzten Theile der Kammer bei der grossen Verdünnung der Gase mit Stickstoff die Schwefeldioxyd-Moleküle nicht hinreichend Salpetrigsäure- und Sauerstoff-Moleküle vor-

finden, welche wieder an anderen Stellen angehäuft sind, dass aber dann beim Durchgehen der Gase durch das Verbindungsrohr eine innige Mischung der Gase, befördert durch eine schwache Pressung, stattfindet, so dass die vorher bei der grossen Verdünnung der Gase von einander getrennten Molecüle der drei activen Gase einander wieder nahe genug kommen, gegenseitig auf einander zu wirken. — Dieser Erklärung kann Schertel nicht beistimmen, weil durch unsere eigenen Versuche ermittelt worden sei, dass die Gase in dem System bald vollkommen gemischt erscheinen und daher auch die Verarmung des Gasgemenges an Schwefelsäure und Sauerstoff an jeder Stelle eines Querschnittes gleichmässig sein müsse. Für entscheidend möchte ich meinerseits diesen Einwand nicht halten, da unsere von Schertel erwähnten Versuche doch nur im allgemeinen eine ziemlich gleichförmige Mischung der Gase feststellen konnten, aber lange nicht genau genug waren oder sein konnten, um eine geradezu vollkommene Durchmischung der Gase zu erweisen. Wie schwer eine solche zu erreichen ist, weiss man aus vielen Beispielen. Ich erinnere nur an die Schwierigkeit, vollkommen richtige Durchschnittsproben der Verbrennungsgase in einem Schornstein zu erhalten, obwohl doch das Gasgemisch hier einen langen Weg in den Dampfkesseln zurückgelegt hat; auch an meine Beobachtung über die Vorsichtsmassregeln, welche man behufs völliger Oxydation des Stickoxyds selbst bei Luftüberschuss anwenden muss (Ber. deutsch. G. 21 S. 3236). Ich glaube in der That, dass für den damaligen Stand unserer Kenntnisse, bezw. unserer Ansichten über den Schwefelsäurebildungsprocess, die von uns 1884 gegebene Erklärung für die im Eingange erwähnte Unregelmässigkeit der Bildungscurve der Wahrheit am nächsten kam, und dass sie als theilweise Erklärung jenes Vorganges auch heut noch herbeigezogen werden muss.

Schertel bevorzugt eine andere Erklärung, welche an meine neuere Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses anknüpft, wonach die häufigste Reaction desselben das Zusammentreten von Schwefelsäure, Salpetrigsäure, Sauerstoff und Wasser zu Nitrosylschwefelsäure, und darauf folgende Zersetzung der letzteren durch Wasser in Schwefelsäure und Salpetrigsäure ist. Schertel macht darauf aufmerksam, dass in der zweiten Hälfte der Kammer kein frischer Wasserdampf mehr zugeführt wird, so dass der vorher im Überschusse zugeführte Dampf wegen seiner geringen Spannung nur wenig wirkungsfähig sei. In dem, die zweite

Kammerhälfte erfüllenden Nebel werden neben unzersetzter Nitrosylschwefelsäure auch noch Molecülgruppen von Schwefelsäure vorhanden sein, welche mehr Wasser gebunden haben, als der Kammersäure entspricht (ich möchte hinzufügen, möglicherweise, wenn auch nicht notwendig, auch noch Molecüle von tropfbar flüssigem Wasser, also eigentlichem Nebel selbst). Beim Durchgange durch die enge Verbindungsrohre der beiden Kammern trifft Nitrosylschwefelsäure mit solchen Theilchen stark gewässerter Schwefelsäure zusammen, die Salpetrigsäure wird abgespalten und der Process vermag wieder aufzuleben, bis aus den gleichen Ursachen wie früher ein neuer Beharrungszustand sich einstellt.

Mit dieser Erklärung von Schertel vermag ich mich als einer theilweisen Aufklärung der Vorgänge vollkommen einverstanden zu erklären. Sie ist in der That nichts als die logische Übertragung unserer schon 1883 gegebenen Erklärung auf meine neuere Schwefelsäurebildungs-Theorie. Die Unvollkommenheit der Mischung in der zweiten Hälfte der Bleikammer, welche Naef und ich damals für die auf einander wirkenden Gase annahmen, wird nun von Schertel auf die in der zweiten Gleichung meiner neueren Theorie vorkommenden, nichtgasförmigen Stoffe herangezogen, und gewiss mit vollem Recht angenommen, dass in Folge davon im hinteren Theile jeder Kammer ein Theil der Salpetrigsäure in Form von Nitrosylschwefelsäure unwirksam werde, aber beim Durchgange durch die enge Verbindungsrohre durch Zusammentreffen mit stark gewässerter Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt werde. Ich möchte diese Erklärung noch dahin erweitern, dass zur Wiederbelebung des Processes beim Eintritt in die nächste Kammer nicht allein die eben erwähnte Wirkung, sondern auch der Umstand beiträgt, dass man stets in nächster Nähe des Gasrohres auch einen Dampfstrahl in die neue Kammer eintreten lässt, also noch mehr Abspaltung von Salpetrigsäure erfolgen wird. Dies würde mit den sonstigen Ansichten und Beobachtungen Schertel's vollkommen übereinstimmen. Alles dies zusammen genügt aber auch noch nicht, wie die nunmehr zu besprechende Arbeit zeigt²⁾.

Einen sehr wichtigen Beitrag zur Kenntniss der Vorgänge in den Schwefelsäurekammern, mit einer Menge von höchst schätzbaren neuen Beobachtungen, bringt eine Arbeit von E. Sorel, früherem Chemiker in der bekannten Fabrik zu Chauny und Ex-Ingenieur des Manufactures de l'Etat, welche

²⁾ Meine Commentare zu derselben sind durch [] unterschieden.

Arbeit zwar schon im October 1887 in einem von ihm damals verfassten Buche gedruckt war, aber so gut wie unbekannt geblieben ist, da jenes Buch aus nicht hierher gehörenden Gründen fast unmittelbar nach der Herausgabe wieder zurückgezogen worden ist, so dass, wie ich gefunden habe, selbst die französischen Spezialisten dieses Faches die Soré'sche Arbeit nicht kennen. Ich selbst verdanke ihre Kenntniss (erst in neuester Zeit) zunächst Herrn Dr. G. Wyss in Thann und dann der Güte des Herrn Soré selbst. Ich werde mir nun gestatten, aus dieser 64 Druckseiten umfassenden Arbeit, welche bisher so gut wie unzugänglich gewesen ist, mit Zustimmung des Verfassers einen etwas ausführlichen Auszug zu geben, muss aber zunächst das gewiss nicht bedeutungslose Zusammentreffen betonen, wodurch Herr Soré, ohne Kenntniss meiner früheren Arbeit von 1885 (meine früheren Arbeiten in diesem Felde hat er sehr wohl gekannt, benutzt und als grundlegend angeführt) und sogar noch einige Monate vor der abermaligen ausführlicheren Darlegung meiner Theorie (die ich am 25. Dec. 1887 an die deutsche chemische Gesellschaft absendete) auf ganz anderem Wege als ich, wenn auch vielfach gestützt auf meine früheren Arbeiten, zu derselben Theorie der Schwefelsäurebildung wie ich gekommen ist: dass diese nämlich auf einer Condensation von Schweflige Säure, Salpetrige Säure (zum Theil auch von Stickoxyd) Wasser und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und darauf folgende Spaltung dieser letzteren durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure in Schwefelsäure und Salpetrige Säure beruht, also nicht nach der früher gewöhnlichen Annahme darauf, dass Stickoxyd Sauerstoff aus der Luft schöpft, sich zu N_2O_4 (oder auch zu N_2O_3) oxydirt und dieses die SO_2 unter Rückbildung von NO oxydirt, wobei die Bildung von Nitrosylschwefelsäure („Kammerkrystallen“) nur als störende und normal gar nicht vorkommende Nebenreaction anzusehen wäre.

Soré geht, gleich Schertel, aus von der von Naef und mir gemachten Beobachtung, dass die Schwefelsäurebildung im hinteren Theile jeder Kammer sehr gering ist, dieser Theil also wenig ausgenützt wird, dass aber beim Eintritt in die nächste Kammer ein Wiederaufleben des Processes stattfindet; auch er hat in der Praxis ganz ähnliche Beobachtungen gemacht. Er findet, dass die bis dahin ihm bekannten Theorien [zu denen die meinige von 1885 eben nicht gehörte] hierfür keine Erklärung geben können und dass überhaupt diese Theorien zu einfach seien, um die gewiss sehr com-

plicirten Reactionen, wie sie von dem so leicht dissociirbaren Stickstoffoxyden auf die anderen vorhandenen Stoffe ausgeübt werden, zu umfassen. Man müsse daher eine neue Theorie aufzufinden suchen.

Die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung in der Kammer steht „augenscheinlich“ [man bemerkt auch hier den Widerspruch mit Hurter's Ansicht s. o.] im Verhältniss zu der verschwundenen Menge von Schweflige Säure. Durch Aufstellung einer Differenzialgleichung kommt er auf eine Curve welche er mit den von Naef und mir erhaltenen wirklichen Resultaten zusammenstellt, wobei sich ergibt, dass die letzteren sich zwar im allgemeinen der theoretischen Curve annähern, dass aber die oben berührten Unregelmässigkeiten bestehen, welche man nur darauf zurückführen kann, dass in gewissen Zonen der Kammern Bedingungen vorhanden sind, welche sich der Durchführung der Hauptreaction entgegenstellen. Er beginnt daher die Untersuchung, welches wohl diese Bedingungen sein könnten, die er nun im einzelnen behandelt.

A. Temperatur. Die Kammertemperatur wird erhöht durch die fortwährende Einführung heisser Gase und Dämpfe, durch die chemischen Reactionen und die Condensation eines Theiles der Gase; erniedrigt wird sie durch Ausstrahlung von Wärme nach aussen an den Bleiwänden, so dass für jede Stelle der Kammer sich ein gewisses Gleichgewicht herstellt. Da von den obigen, die Temperatur erhöhenden Ursachen die zweite am meisten wirkt (jedes Kilogr. H_2SO_4 macht bei einer Bildung aus SO_2 27 200 : 49 = 555 W. E. frei, wozu noch die Wärme der Bindung von 3 H_2O = 4680 : 49 = 95 W. E. kommt), so wird die innere Temperatur diejenige der Luft um so viel mehr übersteigen, als die chemischen Reactionen intensiver sind, und wird demnach am Anfange des Systems am höchsten sein. Da aber die so erzeugte Wärme nicht nothwendigerweise durch Ausstrahlung an den Wänden entfernt wird, sondern grossentheils den Gasen verbleibt, so folgt die inwendige Temperatur nicht demselben Gesetze der Abnahme wie die Intensität der Reaction; in der That findet man 1,5 m. über dem Boden einen Unterschied von höchstens 2° zwischen den beiden Enden der ersten Kammer. Unmittelbar an der Kammerwand werden die Gase stark abgekühlt; gewisse Schichten sind, wie man unten sehen wird, der Sitz intensiver Reactionen und mithin messbarer Wärmehöhung. Man wird also ebenso in einem Querschnitt wie in einem Längsschnitt einer Kamme. erhebliche Temperaturunterschiede je nach

dem Orte, wo sich die Thermometerkugel befindet, wahrnehmen.

Sorel gibt dann eine Reihe von Temperaturbeobachtungen, aus denen hervorgeht, dass unmittelbar an der Kammerwand starke Abkühlung auftritt; von da nach innen aber nimmt die Temperatur rasch zu, und erreicht in vielen Fällen bei 10 bis 15 cm Abstand

her für unsere Zwecke unbrauchbar ist. Sorel hat die betreffenden Grössen durch eine Reihe von sorgfältigen Versuchen ermittelt, welche in der Urschrift genau beschrieben werden, und stellt daraus folgende Tabelle zusammen, die ich wegen der grossen Wichtigkeit dieses Gegenstandes vollständig geben will:

Spannung des Wasserdampfes in verdünnten Schwefelsäuren (in mm Quecksilber).

Gehalt der Säure an H ₂ SO ₄ in Procent.	Temperaturen																		
	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	
44	4,4	6,1	8,5	11,5	15,5	20,9	28,1	37,4	48,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
46	4,0	5,5	7,7	10,5	14,5	19,7	26,3	33,8	44,4	59,6	76,5	96,4	—	—	—	—	—	—	
48	3,7	5,0	7,1	9,6	13,4	18,1	23,9	30,5	40,1	58,5	69,0	86,8	107,2	132,1	—	—	—	—	
50	3,3	4,5	6,5	8,8	12,0	16,4	21,4	27,4	35,9	47,4	61,8	77,0	95,6	118,1	152,0	192,6	236,7	—	
52	3,0	4,0	5,8	7,9	10,9	14,5	18,9	24,1	31,5	41,5	54,0	67,9	84,5	104,6	131,2	168,5	207,9	251,5	
54	2,6	3,6	5,0	7,0	9,5	13,5	16,5	21,1	27,8	36,3	47,2	59,9	74,8	92,6	116,1	146,8	183,5	222,0	
56	2,2	3,1	4,3	6,0	8,1	11,0	14,2	18,5	24,1	31,0	41,6	51,8	65,0	80,6	100,9	128,2	160,0	195,0	
58	1,9	2,6	3,5	5,1	7,2	9,1	12,0	15,8	20,4	26,1	34,5	44,0	55,4	68,4	86,2	110,6	138,5	169,5	
60	1,6	2,1	3,0	4,3	6,1	7,5	10,0	13,0	16,9	21,6	28,7	36,7	46,1	56,7	72,3	94,0	118,7	146,0	
62	1,4	1,8	2,6	3,6	5,0	6,5	8,1	10,5	13,9	17,7	23,9	30,0	37,7	46,2	59,7	78,2	100,7	125,9	
64	1,2	1,6	2,2	3,0	4,0	5,5	6,5	8,2	10,9	14,0	18,7	23,9	30,3	37,4	48,0	63,8	83,7	106,0	
66	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	4,5	5,4	6,5	8,9	11,5	15,2	19,1	24,2	30,3	39,0	52,5	70,0	88,0	
68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3,8	4,5	5,4	7,2	9,5	12,3	15,4	19,4	24,4	31,4	42,5	56,0	72,0	
70	0,8	1,0	1,3	1,8	2,5	3,3	3,8	4,4	5,9	7,5	9,5	12,1	15,3	19,8	25,5	33,9	44,4	57,0	
72	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0	2,8	3,2	3,6	4,8	6,0	7,5	9,5	12,0	15,4	20,0	26,2	33,7	43,4	
74	0,5	0,6	0,6	1,2	1,7	2,1	2,6	3,1	3,9	4,9	6,0	7,5	9,5	12,1	15,4	19,5	24,5	31,5	
76	0,4	0,4	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,5	3,0	4,0	4,8	5,9	7,5	9,5	11,8	15,0	18,5	22,0	
78	0,3	0,3	0,4	0,8	1,1	1,4	1,7	2,1	2,4	3,0	3,5	4,0	5,7	7,5	8,5	10,5	13,0	15,8	
80	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	2,4	2,9	3,3	4,1	5,0	6,2	7,5	9,3	11,0	
82	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7	3,2	3,9	4,7	5,6	6,8	

von der Wand ein Maximum, um von da ab zuerst zu sinken und dann zuweilen, aber nicht immer, nach der Mittellinie hin wieder zu steigen. [Es kommen übrigens in den nicht allzu zahlreichen Beobachtungen so viele Unregelmässigkeiten vor, dass man sie nicht gut graphisch veranschaulichen könnte]. Jedenfalls müssen diese Temperaturunterschiede eine lebhafte Bewegung und Mischung der Gase hervorbringen, und schliesst sich deshalb Sorel, ebenso wie Naef und ich, der Schraubengang-Theorie von K. Abraham (Dingl. 245, S. 416) an.

Bei diesen Bewegungen gehen die in der Kammeratmosphäre schwebenden Flüssigkeitstheilehen in Zonen von merklich verschiedener Temperatur über, und verändern in Folge davon ihre Concentration und ihren Gehalt an Salpetrigsäure, um sich stets wieder mit der sie umgebenden Atmosphäre ins Gleichgewicht zu setzen. Hierin sucht Sorel das Geheimniss des Mechanismus der Reactionen (s. u.)

B. Spannung des Wasserdampfes in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure. Bisher besass man hierüber nur die Tabelle von Regnault, welche aber nur bis zu einer Temperatur von 85° geht und da-

Ein Beispiel wird die Wichtigkeit dieser Tabelle deutlich zeigen. Bei einem Versuche war die Temperatur dicht an der Kammerwand = 80°, die daran herabfliessende Säure hatte 52,5° B. = 66 Proc. H_2SO_4 , und daher war die Spannung des Wasserdampfes an dieser Stelle 39 mm. Schon bei 6 cm Tiefe innerhalb der Kammer war die Temperatur 95°, bei dieser aber muss eine Säure, deren Wasserdampf-Spannung 39 mm beträgt, schon eine Concentration von 72,33 Proc. H_2SO_4 = 56,6° B. haben.

C. Spannung der Salpetrigsäure in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen. Auch hierüber hat Sorel eine Anzahl von Beobachtungen angestellt, indem er eine Auflösung von reiner Salpetrigsäure in concentrirter Schwefelsäure, vollständig frei von höheren oder niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs, langsam durch eine 5 m lange und 1 cm weite Glaschlange fliessen liess, deren Wände nur eben dadurch benetzt wurden, während ein Strom von Stickstoffgas ihr entgegenstrich und dann in einen Schlösing'schen Absorptionsapparat trat, wo die Salpetrigsäure

durch titrirte verdünnte Chamäleonlösung zurückgehalten wurde; das Gas wurde dann in einer Mariotte'schen Flasche gemessen. Der Verlust an N_2O_3 wurde durch Zurücktitriren der Lösung [in Schwefelsäure?] ermittelt. Die Resultate sind im Folgenden ohne weiteres gegeben und sind auf trockenes Gas von 0° und 760 mm zurückgeführt. Sie reichen noch nicht zur Aufstellung eines Gesetzes aus, zeigen aber doch deutlich, dass die Lösung von Salpetrigsäure in Schwefelsäure sich sowohl durch Steigerung der Temperatur als durch Verdünnung viel schneller zersetzt, und dass ihre Concentration eine Function der Tension der Salpetrigsäuregase in der Atmosphäre sein muss, da die untersuchten Flüssigkeiten alle Eigenschaften einer Lösung und nicht die einer Verbindung zeigen. [Diesem letzteren Anspruche muss ich entschieden widersprechen; die Nitrosylschwefelsäure, welche unter obigen Umständen entsteht, ist doch wahrlich nicht eine physikalische Lösung von N_2O_3 in Schwefelsäure, sondern eine bestimmte chemische Verbindung, und wie gross ihre Beständigkeit in höherer Temperatur ist, habe ich erst neulich (d. Z. 1888 S. 661) wider gezeigt; auch Sorel erkennt dies an anderen Orten durchaus an. Dies besagt jedoch nicht, dass die Beobachtungen von Sorel unrichtig seien, sondern nur, dass

Spannung der Lösungen von Salpetrigsäure in Schwefelsäure.

Spec. Gew. der Schwefelsäure bei 25°	g N_2O_3 auf das Liter Säure	11 Stickstoff von 0° und 760 mm führt n mg N_2O_3 bei der Temperatur t weg	
		t	n
1,824	142,0	87°	0,079 mg
1,791	85,4	41,4	0,009 -
		61,2	0,049 -
1,774	28,4	40,1	0,009 -
		62,1	0,096 -
		89,7	0,274 -
1,745	25,876	29,5	0,044 -
		61,4	0,196 -
		75	0,402 -
		88,9	0,980 -
1,672	4,734	29,5	0,29 -
		46	0,37 -
		75	1,29 -
	4,500	58	0,54 -
	4,640	90	2,72 -
1,666	9,403	45	2,69 -
	7,730	65	9,59 -
1,642	14,652	28,1	2,00 -
		42	4,58 -
		63,4	21,78 -
		75,8	56,58 -
1,624	9,995	90,1	26,44 -
	10,795	89,9	40,39 -
1,606	11,568	91	64,88 -
1,608	1,259	70	4,90 -
1,601	2,500	40	0,94 -
	2,216	65,2	7,29 -
1,597	1,792	90	11,77 -
	12,509	89,9	109,15 -

man sie nicht ganz in seiner Art deuten kann. Dass Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure an der Luft eine, wenn auch nur äusserst geringe, Menge von Gas abgeben, zeigt schon der schwache Geruch nach Salpetrigsäure, den sie besitzen. Eine gewisse „Spannung“ der N_2O_3 in solchen Lösungen ist also vorhanden, wenn auch der weitaus grösste Theil der N_2O_3 in einer beständigen chemischen Verbindung, eben als SO_3NH , zurückgehalten wird, und diese Spannung wird sicher eine Function der Temperatur und der Concentration der Schwefelsäure sein, wie auch aus allen meinen früheren Untersuchungen (namentlich Dingl. 233, 63, 155, 235; im Ausz. Ber. deutsch. G. 1879, S. 1058) hervorgeht. Ob sie zugleich auch eine Function der Menge von Salpetrigsäure in der umgebenden Atmosphäre ist, kann bei dem äusserst geringen Betrage der Zersetzung in davon ganz freiem Stickstoffgas denn doch nicht als vollständig ausgemacht angesehen werden. Verdünntere Säuren enthalten daneben auch freie Salpetrigsäure.]

D. Einfluss von Gemengen von Sauerstoff und Schwefligsäure auf die Stickstoffoxyde. Wenn ein Gemenge von SO_2 und O mit salpetriger Schwefelsäure und NO in Reaction tritt, so wird entweder eine Reduction der Salpetrigsäure zu NO, oder umgekehrt eine Oxydation des Stickoxyds zu N_2O_3 in Form von SO_3NH stattfinden, je nach den Änderungen der Versuchsbedingungen: Temperatur, Verdünnung des Lösungsmittels, Verhältnisse zwischen SO_2 und O, Gehalt der Mischung an NO. Bekannt ist es schon, was in den extremen Fällen stattfindet: bei hoher Temperatur, Abwesenheit von Sauerstoff, Überschuss von Wasser eine Reduction, bei Überschuss von Sauerstoff, concentrirter Säure und niedriger Temperatur eine Oxydation. Aber für die dazwischen liegenden Fälle fehlt es an positiven Kenntnissen. Um solche zu erwerben, stellte Sorel eine Reihe von Versuchen mit einem sinnreich zusammengestellten Apparate an, durch den er genau geregelte Gemenge von O, N, SO_2 , NO und Wasserdampf mit nitroser Schwefelsäure zusammenbringen konnte. Die Versuche (von denen er übrigens nur einige wenige genauer beschreibt) zeigen mit aller Bestimmtheit, dass bei gleichen Gasgemengen schon eine Temperaturerhöhung von 70° auf 80° die Oxydation in Reduction umwandeln kann. Bei gleich bleibender Temperatur und sonst gleichen Umständen entstand Reduction, wenn das Gasgemenge 31 Proc. SO_2 , 10 Proc. O, 59 Proc. N enthielt, dagegen

Oxydation bei 21 Proc. SO_2 , 12,1 Proc. O, 66,9 Proc. N u. s. w. Wir können hier nur so viel daraus angeben: Die Reaction von SO_2 auf nitrose Schwefelsäure ist durchaus nicht so einfach, wie man bisher angenommen hatte. Wenn die Säure concentrirter als 1,630 spec. Gew. ist, so wirkt das SO_2 nicht reducierend auf N_2O_3 , sondern bildet damit in Gegenwart von Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, so lange Sauerstoff im Überschuss ist und die Atmosphäre eine grössere Menge von Salpetrigsäure enthält, als der Tension der betreffenden Säure für die betreffende Temperatur entspricht. [Die letztgenannte Bedingung wird übrigens nicht experimentell belegt und scheint mehr a priori angenommen zu sein.] Anderenfalls tritt Reduction ein. Säuren unter 1,600 können unter denselben Bedingungen ebenfalls N_2O_3 binden, aber nur bis zu einer ziemlich niedrigen Temperaturgrenze [welcher?]. Bei höherer Temperatur tritt selbst bei Überschuss von O und N_2O_3 Reduction ein.

E. Reductionsenergie der Schwefligsäure gegenüber den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Hier gibt Sorel nur eine kurze Aufzählung der von Winkler, Weber und mir längst gefundenen Thatsachen.

Auf die bisher gegebenen Angaben gestützt, entwickelt nun Sorel seine Theorie der Schwefelsäurefabrikation in folgender Weise. Er hält es für festgestellt, dass in einer gleichgiltigen (inerten) Atmosphäre eine nitrose Schwefelsäure mehr oder weniger N_2O_3 abgibt, je nach der Concentration, der Menge der Salpetrigsäure und der Temperatur. Entfernt man eine gewisse Menge der N_2O_3 , sei es direct, sei es durch Reduction zu NO, so wird die Säure mehr N_2O_3 abgeben; umgekehrt, wird das NO zu N_2O_3 oxydirt, so wird die Säure wieder solches aufnehmen. Durch Temperaturerhöhung erhöht sich die Spannung der N_2O_3 bedeutend, noch viel schneller durch Verdünnung der Säure. Setzt man daher einer, eine bestimmte Menge von N_2O_3 enthaltenden Atmosphäre zwei Lösungen von N_2O_3 in Schwefelsäure aus, die eine derselben in concentrirter, die andere in verdünnter Schwefelsäure, so wird sich die erste auf Kosten der zweiten mit N_2O_3 anreichern, selbst wenn die concentrirte Säure bis zu einem gewissen Grade wärmer als die verdünnte ist. Selbst die Gegenwart von SO_2 verhindert nicht die Auflösung von N_2O_3 in gehörig concentrirter Säure, wenn Sauerstoff im Überschuss vorhanden und die Tension der vorhandenen (oder aus NO und O mög-

licherweise entstehenden) N_2O_3 grösser als diejenige der betreffenden Säure ist. Dagegen wird die SO_2 , die nitrose Säure zersetzen, wenn die äussere Spannung der N_2O_3 kleiner als diejenige der Lösung ist, oder bei Verdünnung der Lösung oder Erhöhung der Temperatur.

Nehmen wir z. B. eine begrenzte Menge Schwefelsäure von 57°B. , welche mit so viel N_2O_3 gesättigt ist, dass für eine bestimmte Temperatur das Gleichgewicht mit der umgebenden Gasmasse hergestellt ist. Diese Säure sei als Nebel in der Gasmasse suspendirt. Kühlen wir nun ein gewisses Volum dieser Gasmasse bei gleichbleibendem Druck ab, so wird sich aus ihr ein Theil des Wasserdampfes, den sie enthält, niederschlagen und wird die Säure verdünnen. Diese wird dadurch unfähig werden, ihre sämtliche N_2O_3 dem Einfluss der SO_2 zu entziehen; es entsteht etwas NO, daneben entsprechend viel H_2SO_4 , welche die Säure wieder concentrirt. Bringen wir nun die Gasmasse auf die frühere Temperatur zurück, so muss die Säure der höheren Temperatur entsprechend Wasserdampf abgeben, bis sie wieder auf 57°B. angelangt ist; bei dieser Concentration aber verursacht sie wieder die Verbindung von NO mit O und fixirt die gebildete N_2O_3 .

Sorel sucht in diesen Schwankungen der Concentration und der Temperatur der Schwefelsäure die unmittelbare Ursache der allmählichen Oxydation und Reduction der Stickstoffverbindungen, und dadurch der Fixirung des Sauerstoffs auf die Schwefligsäure.

Was bisher noch unklar ist, wird deutlicher durch die folgenden Gleichungen, welche ich allerdings erst aus der von Sorel mit der Mehrzahl seiner Landsleute festgehaltenen, antiquirten Schreibweise in die in der ganzen übrigen Welt üblichen neueren Formeln übersetzt habe, sonst aber genau wiedergebe.

Erste Reihe.

Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Nebenreactionen.

- 1) $2\text{SO}_2 + 2\text{NO} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3\text{NH}$
- 2) $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_3$
- 3) $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$
- 4) $2\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3\text{NH}$
- 5) $2\text{SO}_2 + 3\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3\text{NH} + 4\text{NO}$
- 6) $2\text{SO}_2 + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3\text{NH} + 2\text{NO}$

Zweite Reihe.

Freimachen der Salpetrigsäure und Nebenreaction.

- 7) $2\text{SO}_3\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}_3$
- 8) $\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3 + \text{H}_2 + 2\text{NO}$

Noch weitere Nebenreactionen, die Sorel selbst als unwesentlich bezeichnet, will ich ganz übergangen. Es liegt aber auf der

Hand, dass auch schon oben viel zu viele Nebenreactionen gegeben sind, welche das Verständniss des Vorganges nur erschweren, ohne dabei die Zahl der wirklich vorgehenden Reactionen zu erschöpfen. In der That sieht man aus dem ganzen Text der Sorel'schen Arbeit, dass er als eigentliche Hauptreaction in der Bleikammer stets die Bildung von Nitrosylschwefelsäure, und zwar Fixirung von Sauerstoff auf schweflige Säure durch salpetrige Säure, und darauf die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch Wasser oder verdünntere Säure in Schwefelsäure und Salpetrigsäure hinstellen will.

Wir sehen auf den ersten Blick, dass Sorel's Theorie in allen Hauptstücken vollständig mit den (ihm unbekannterweise) von mir entwickelten, von Schertel und auch sonst jetzt sehr allgemein angenommenen Ansichten übereinstimmt. Die obige Gleichung 2) ist nicht etwa eine Wiederholung der irrigen Annahme von Raschig (vgl. 1888 S. 711 d. Z.), dass Stickoxyd mit Sauerstoff im Zustande atmosphärischer Luft sich nur bis zu N_2O_3 oxydire; vielmehr führt Sorel diese Reaction als einen nur in Gegenwart von Schwefelsäure auftretenden Vorgang an, ganz genau, wie ich es immer gethan habe, und dient daher Gleichung 2) nur als Zwischenglied, welches nie selbständig auftritt, und das er auch gegenüber der Gleichung 1) besser ganz fortgelassen hätte. Dasselbe gilt von Gleichung 3) und 6), da er selbst das nur ganz ausnahmsweise Vorkommen von NO_2 betont.

Allerdings hat nun Sorel die bisherigen Anschauungen dadurch erweitert, dass er nicht nur, wie ich selbst und dann Schertel es gethan haben, die Concentrationsverhältnisse im Allgemeinen für den Wechsel der Vorgänge aus der ersten in die zweite Gleichung heranzieht, sondern auch die Spannungsverhältnisse von Wasserdampf und N_2O_3 , sowie deren Änderungen durch die Temperatur mit hineinzieht, was man als einen wesentlichen Fortschritt ansehen muss.

Sorel verfolgt nun, behufs Prüfung seiner Theorie, die Kammerngase durch das ganze System hindurch und beginnt mit den Reactionen im Gloverthurm. Man findet, dass sich in diesem eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure bildet, nämlich 16 bis 18 Proc., ja bei grossen Thürmen (8 bis 10 cbm Inhalt auf 1 t in 24 Stunden verbrauchten Schwefels) bis 24 Proc. der Gesamt-Erzeugung. Dies schliesst allerdings auch das schon im Pyritofen gebildete Anhydrid ein, das aber höchstens 9 Proc. ausmacht, und

noch 9 bis 16 Proc. für die Bildung im Gloverthurm selbst übrig lässt.

Die erstere Zahl (9 Proc.) tritt ein, wenn der Thurm mit 3,5 bis 4,3 Th. N_2O_3 , (in Form von Nitrose) auf 100 Th. verbrannten Schwefel gespeist wird, die zweite bei 7,65 bis 10,5 Th. N_2O_3 , wozu in beiden Fällen, behufs Ersetzung des Verlorengehenden, noch $2\frac{1}{2}$ Chilialpeter bez. entsprechende Salpetersäure kommt. Alles dies wird, wie bekannt, nur bis NO reducirt und liefert daher insgesamt an Sauerstoff zur Schwefelsäurebildung, berechnet auf 100 Th. verbrannten Schwefel:

aus der Nitrose	0,74—0,90	1,60—2,21
aus d. frischen Salpetersäure	0,22	0,22
	0,96—1,12	1,82—2,43

Hieraus berechnet sich, da 16 Sauerstoff auf 32 Schwefel verbraucht werden, dass, wenn die Reduction im Gloverthurm nur einmal vor sich ginge, man nur 0,48 bis höchstens 1,22 Proc. der Gesamt-Schwefelsäure darin machen würde, während man doch 9 bis 16 Proc. erhält, also die Salpetrigsäure darin in Wirklichkeit 20 mal hintereinander in Reaction tritt, und zwar, mit Abrechnung der Füllung des Thurmes, in einem Raume von 2 bis 3, oder höchstens 4 bis 5 cbm pro Tonne in 24 Stunden verbrannten Schwefels; oder vielmehr, da die Denitrirung schon in der ersten Hälfte des Thurmes fast beendigt ist, in der Hälfte dieses Raumes.

Wenn man annimmt, dass in die Pyritöfen nur die Minimalmenge von Luft eintritt, welche für den richtigen Gang der Kammern erforderlich ist, so erhält man für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels folgende Zahlen, einmal bei der Annahme der Bildung von 18 Proc. (a), das zweite Mal bei der von 25 Proc. (b) der ganzen Säuremenge im Gloverthurm:

Das ursprüngliche Röstgas enthält 699,1 l SO_2 , 593,2 l O, 5847,8 l N, zusammen 7140,1 l bei 0° und 760 mm.

Dies wird im Gloverthurm reducirt in den Fällen a und b

auf SO_2	573,2	524,8
O	580,3	505,8
N	5847,8	5847,8

Im Ganzen 6951,3—6877,9 in 0° u. 760 mm.

Mittleres Volum in der activen Zone	7045,7	7009,9	do.
Mittlere Gastemperatur	80°	95°	
Mittlerer Gehalt der Säure an SO_3H	67 Proc.	72 Proc.	

(gefunden)
Volum des Gases bei der wirklichen Temperatur . 9542 10006 l.

Hieraus berechnet sich der Aufenthalt der Gase in der activen Zone auf 9 bis $21\frac{1}{2}$ Secunden, und daher kann jede Oxydations- und Reductionsperiode nur $\frac{1}{2}$ bis 1 Secunde dauern. Diese ausserordentlich intensive und schnelle Wirkung erklärt sich aus folgender Betrachtung, welche Sorel auf ausführliche Angaben und Berechnungen aus einer im Grossen geführten Anlage erweist.

Je concentrirter das in den Gloverthurm eintretende Säuregemisch ist, desto langsamer geht (wie auch sonst bekannt) seine Denitrirung in dem oberen, kälteren Theile des Thurmes vor sich; sie wird erst allmählich vervollständigt, so wie die Säure in heissere Schichten herabkommt. Das hier entstehende Stickoxyd hat aber dann um so mehr Zeit, beim Aufsteigen wieder SO_2 und O zu fixiren, und SO_2NH zu bilden, welches von neuem in Reaction tritt, so dass das NO wie ein Weberschiffchen hin und her geht. Je concentrirter die Säure ist, desto grösser ist die Denitrifikations-Zone, desto mehr Schwefelsäure wird im Glover gebildet und dadurch dieselbe Wirkung ja noch erhöht. Dieses Hin- und Herfliegen der NO-Theilchen erklärt also die intensive Production im Glover.

Bei Anwendung verdünnterer Säuren geschieht die Denitrirung schon in den obersten Schichten, das NO entweicht schnell und der Gloverleistet viel weniger als Fabrikationsapparat; dies ist natürlich ungünstig. Daher darf man auch den oberen Theil des Thurmes nicht zu kalt werden lassen, weil sich sonst dasselbst wieder ein Theil des unten verdampften Wassers verflüssigt und die Säure verdünnt. Eine solche Abkühlung kann aus folgenden Ursachen herrühren:

1. Zu kleiner Querschnitt, wobei die Säure oben zu stark abkühlend wirkt.
2. Zu grosse Höhe.
3. Ungenügenden Schutz gegen kalte Luftströmungen, und ungenügend starke Ausfütterung.

Sorel hat letzteren (bisher übersehenen) Umstand in der Praxis sehr wichtig gefunden.

Bei Anwendung eines zu verdünnten Säuregemisches geht die Denitrirung bei niedrigerer Temperatur vor sich, und man muss dann auf eine solche im Gloverthurm halten, wenn dieser als Fabrikationsapparat dienen soll; dann wird er aber um so weniger als Concentrationsapparat dienen, und man kommt so in einen fehlerhaften Kreisprocess hinein.

Dies haben viele Fabrikanten rein empirisch gefunden; ohne den Grund zu

kennen, nahmen sie das Säuregemisch im Glover stärker, zu welchem Zweck sie auch viel mehr starke Säure durch den Gay-Lussac gehen lassen müssen, was wieder für dessen Leistung nützlich ist.

So führt also die Theorie dahin, die Gloverthürme von mässiger Höhe, aber weitem Querschnitt zu machen, ihren Obertheil gegen zu grosse Abkühlung zu schützen und ihn mit möglichst concentrirter Säure zu speisen, und alles dies wird durch die Praxis durchaus bestätigt.

[Sorel's geistreiche Ausführungen, welche hier unter der starken Kürzung und Weglassung vieler Rechnungen leiden müssen, sind doch nicht ganz erschöpfend. Sie vernachlässigen zwei Momente: erstens, dass der Gloverthurm unter den von ihm vorgeschriebenen Bedingungen nur wenig Kammer-säure von gewöhnlicher Stärke zu bewältigen vermag, und zweitens, dass zu heiss gehaltene Gloverthürme sehr schnelle Zerstörung erleiden. Hierdurch werden seinen Vorschriften Grenzen gesteckt].

Reactionen in der ersten Bleikammer. Wenn es wahr ist, dass die Hauptreaction in der Bildung und Wiedersetzung der Nitrosylschwefelsäure besteht, so wird man im Stande sein müssen, zu zeigen, dass keine Schwefelsäurebildung mehr eintritt, wenn sich nicht mehr in der Schwefelsäure gelöste Stickstoffoxyde bilden können.

Wir haben oben gesehen, dass die Temperatur der Bleiwand erheblich geringer als die des Inneren ist; daher müssen die Gase eine sehr schnelle Kreisbewegung um eine ziemlich horizontale Achse annehmen, und jedes Säuretröpfchen muss sich, entsprechend dem Wechsel der Dampfspannung, bald im Innern der Kammer concentriren, bald nahe an der Wand verdünnen. Gesetzt, dass man die Kammer-säure auf 53°B. hält (was gerade bei hoher Temperatur gut angeht, ohne das Blei zu stark anzugreifen, weil die Denitrirung an der Wandung dann stärker ist), so entspricht dies 67 Proc. Wenn, wie der Versuch gezeigt hat, die Temperatur der Wand $= 75^\circ$, diejenige in der Kammerachse $= 90^\circ$ ist, so hat die Säure von 67 Proc. an der Wand eine Wasserdampfspannung von 27 mm (vgl. die S. 272 gegebene Tabelle), und da die im Innern schwebende Säure dieselbe Spannung haben muss, aber 90° warm ist, so wird sie (nach derselben Tabelle) einen Gehalt von 73 Proc. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 57^\circ \text{B.}$ haben. Hätte aber z. B. die Säure an der Wand nur 64 Proc. H_2SO_4 enthalten, so wäre ihre wässrige Tension $= 37,4$ mm, und die wärmere Säure im Innern würde dann bei

gleicher Tension 71 Proc. = 55,7° B. stark sein. Dies wird durch eine Anzahl von Beobachtungen am Fabrikationsapparat durchaus bestätigt, und wird dadurch die Hypothese der Gleichheit der wässerigen Spannung in der Kammer als richtig erwiesen. Diese Beobachtungen zeigen im weiteren, dass die Concentration der Säure nach dem Hinterende der Kammer zu merklich abnimmt, und dass im Innern derselben die Grädigkeit regelmässig hinten etwa 1° B. geringer als vorn oder in der Mitte ist. Sie sind wie folgt:

	Vorn		Mitte		Hinten	
	Innere	Wand	Innere	Wand	Innere	Wand
1.	55,45°	49,26°	55,45°	49,35°	54,85°	49,05° B.
Reihe	57,1	51,8	56,8	52,6	56,6	52,1
	56,5	49,5	56,8	51,1	56,6	52,3
	57,8	53,0	—	—	57,5	52,5
2.	55,6	52,4	55,8	52,1	54,5	50,6
Reihe	56,6	52,7	57,0	52,1	56,8	50,7
	56,8	53,8	57,9	53,8	57,0	52,5
Mittel	56,7	51,8	56,5	51,8	56,1	51,6

Bei intensivem Betriebe, wo der Gloverthurm ein Viertel der Gesamtsäure macht, ist die Zusammensetzung des aus ihm in die Kammer austretenden Gases: 7,62 Proc. SO₂, 7,36 Proc. O, 85,02 Proc. N; es ist also ein grosser Überschuss an Sauerstoff vorhanden, und es wird daher in der Kammerluft eine concentrirte Säure schweben, welche die Bildung der Nitrosylschwefelsäure begünstigt. Daher wird man bei intensiverem Gange eine Säure finden müssen, die sowohl mehr nitros als auch concentrirter ist. Dies bestätigen folgende Zahlen, welche für die sieben angeführten Säureproben den Gehalt an N₂O₅ in Liter angeben:

	Vorn	Mitte	Hinten
1.	84 mg	224 mg	540 mg N ₂ O ₅
Reihe	548 -	208 -	2469 -
	376 -	968 -	1987 -
2.	4520 -	—	5150 -
Reihe	2729 -	2098 -	898 -
	1156 -	1676 -	1162 -
	2326 -	4386 -	3823 -

Diese Zahlen geben sehr interessante Aufschlüsse. Bei der ersten Versuchsreihe war der Zug schlecht und man musste in die Kammer selbst Luft injiciren. Daher ist vorn, wo es an Sauerstoff fehlt, die Bildung von Nitrosylschwefelsäure unbedeutend, vermehrt sich aber stark, so wie man nach hinten kommt, wo mehr Sauerstoff vorhanden war. Vorn geht die Kammer auch schlecht, und die gewonnene Säure ist sehr schweflig. Dies gilt auch noch von der ersten Zeile der zweiten Reihe, in welcher übrigens der Gehalt an N₂O₅ mit dieser einen Ausnahme,

genau mit der Concentration der Säure wechselt. Man ist daher in der That berechtigt zu behaupten, dass der Temperaturunterschied zwischen der Kammerwand und dem Innern nothwendigerweise in einer gewissen Entfernung von der Wand die Oxydation der Stickstoffoxyde, und in Berührung mit ihr deren Reduction verursacht.

Es wäre aber durchaus unrichtig, daraus zu schliessen, dass die Vorgänge sich in folgender Art scheiden: im Innern Oxydation der Stickstoffoxyde, im Aussen Oxydation der Schwefligsäure. Dies widerspricht durchaus den beobachteten Thatsachen. Wenn zwei exothermische Reactionen sich gleichzeitig abzuspielen bestreben, aber die von der ersten entwickelbare Wärme nicht genügend zu ihrem wirklichen Eintreten ist, so kann nach Berthelot's Beweisführung die Wärme der zweiten Reaction unterstützend wirken und das Eintreten auch der ersten Reaction herbeiführen. Schwefligsäure für sich verbindet sich nur schwer mit Sauerstoff; aber die Oxydationswärme von NO kommt dazu und nunmehr oxydirt sich die Schwefligsäure durch Mithineinziehen (par entraînement) um so leichter, als sie sich in der Lage befindet, mit dem N₂O₅ eine stabile Verbindung (SO₂NH) zu bilden.

Hieraus folgt: überall geht eine Neubildung vor sich; in der Achse macht man Nitrosylschwefelsäure, an der kühleren Kammerwandung wirkliche Schwefelsäure.

Wenn dem so ist, so muss eine sehr starke Säurebildung an den Stellen eintreten, wo die Nitrosylschwefelsäure in der Abkühlungszone ankommt, wohin sie durch den Gasstrom geführt wird. Man kann dies nur indirect, aber doch sicher, dadurch nachweisen, dass die dort eintretende Beschleunigung der Reactionen in der That eine Temperaturerhöhung hervorbringt, nämlich einige Centimeter von der Kammerwand entfernt. Die Nachbarschaft der Wand verursacht eine Vermehrung der Production, indem die Abkühlung eine Verdichtung von Wasser und dadurch Verdünnung der suspendirten Säure hervorruft (Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure und N₂O₅). Ebenso, aber in geringerem Grade, thut dies die Nachbarschaft der Säureschicht auf dem Boden, welche auch verdünnter als die im Innern schwebende Säure ist; und in der That findet man auch in dieser Zone, wenigstens bei intensivem Betriebe, eine Temperaturerhöhung.

Wenn dem so ist, so folgt daraus, dass man am vortheilhaftesten die fabricirte Säure immer am Vorderende der Kammer abfliessen lässt; dann fiesst die verdünntere Säure aus

der zweiten Kammer hinten ein und breitet sich auf der Oberfläche aus. Dies befördert also sowohl ihre Denitrirung, wie auch die Oxydation der Schwefligsäure.

Sowie der Gasstrom sich nach dem Hinterende der Kammerenden hin bewegt, wird er immer ärmer an SO_2 und müssen daher die Reactionen schon deshalb sich verlangsamen. Hierzu kommt aber noch eine andere Wirkung. Die Beobachtungen der Temperaturen zeigen, dass die Temperatur im Innern der Kammer von der Mitte ab zum Ende gar nicht, in der Nähe der Wandung kaum um 2° sinkt. Da aber hinten weniger Säure gemacht wird, so ist die an den Wänden condensirte Säure etwas schwächer (etwa von 1°B.), ihre Dampfspannung ist deshalb höher, und daher muss die im Innern schwebende Säure sich verdünnen, wie auch die Beobachtung zeigt (s. o.). Sie wird daher weniger tauglich zur Condensation von N_2O_5 und SO_2 in Form von SO_2NH sein, gerade zu einer Zeit, wo diese Reaction ohnehin schwieriger wird, wegen der Abnahme der SO_2 . Dieser Umstand bewirkt nach Sorel den fast vollständigen Stillstand der Fabrikation in der hinteren Kammerhälfte, wie ihn Naef und ich [und später Schertel] beobachtet haben. Die Erklärung, dass dies von einer unvollkommenen Mischung der Gase herkomme, sei unrichtig; die Gasanalysen zeigen alle eine vollkommen innige Mischung der Gase⁵⁾. Eine vollkommene Erklärung des Wiederauflebens in der zweiten Kammer, das Naef und ich beobachtet haben, glaubt aber Sorel in dem Einflusse der Abkühlung durch die Kammerwände und Verbindungsröhren zu finden, da der Temperaturunterschied zwischen dem Hinterende der ersten und dem Vorderende der zweiten Kammer 20 bis 30° beträgt. Versuche mit einer Kammer, welche auf der Nordseite der freien Luft, auf der Südseite aber der Ausstrahlung der zweiten Kammer ausgesetzt war, zeigten, dass an der Nordwand $2\frac{1}{2}$ mal so viel und um 1° stärkere Säure als an der Südwand gebildet wurde.

Es muss eine enge Beziehung bestehen

⁵⁾ Ich muss auch hier, wie schon oben gegenüber Schertel, betonen, dass die Gasanalysen, die ja gerade hauptsächlich von Naef und mir herühren, durchaus nicht jene „vollkommen innige“ Mischung der Gase beweisen, welche sowohl Sorel als Schertel annehmen. Dazu ist denn doch ihre Zahl viel zu gering und das Verfahren nothwendigerweise viel zu grob. Ich muss im Gegentheil wiederum betonen, wie schon früher, dass eine vollkommen innige Mischung von Gasen selbst im Kleinen nicht so ganz einfach und leicht eintritt, wie man es gewöhnlich denkt, und im Grossen noch viel weniger „vollkommen“ sein muss.

zwischen der Temperatur der Kammerwand der Salpetrigsäure-Spannung, der Intensität der Fabrikation an jedem bestimmten Punkte und der äusseren Temperatur. Mithin besteht für jeden Typus von Kammern, für jede Stelle derselben und jede Intensität der Fabrikation ein gewisses Temperatur-Optimum. So wird bei intensiverer Fabrikation die erste Kammer wärmer sein müssen, um überall genug Dampfspannung zu haben. Ist sie aber allzu warm, so wird zu viel Dampfspannung da sein, die Säure im Innern wird sich etwas zu sehr verdünnen und wird dann in weniger günstigem Zustande zur Fixirung der salpetrigen Dämpfe sein. Sinkt die Temperatur zu sehr, so gibt es zu wenig Dampfspannung, die Säure im Innern concentrirt sich zu sehr und reisst Salpetrigsäure in die Bodensäure mit fort. Daher braucht man bei plötzlicher Abkühlung der äusseren Luft mehr Salpeter als in normalen Verhältnissen, und sind also der hohe Sommer und tiefe Winter gleich ungünstig für den Kammergang. Bei letzterem kann man allerdings den Gang künstlich beschleunigen, bei ersterem aber muss man meist die Production herabmindern — aber thatsächlich weniger bei intensivem Betrieb, wo die Temperatur schon normal höher ist, und gerade deshalb ein Steigen der äusseren Lufttemperatur weniger ausmacht, wie Sorel durch Vergleichung der Temperaturen, Grädigkeiten und Dampfspannungen nachweist. Hieraus erklärt sich die Vorliebe vieler Fabrikanten für intensiven Kammerbetrieb, der besseren Zug gibt und weniger Anlagekosten erfordert. Dies zieht nach sich, dass man kleinere Kammerssysteme anwendet; bei sehr grossen (z. B. 7000 cbm) wird bei intensivem Betrieb die erste Kammer zu heiss. Für sehr intensive Production eignen sich am besten mittelgrosse Apparate mit sehr starkem Umsatze von Salpeter. Über eine gewisse Grenze, die man jetzt etwa auf 0,80 cbm Kammerraum auf 1 k verbrannten Schwefel setzen kann, darf man aber in dieser Richtung nicht gehen, weil sonst die Hitze im Innern zu hoch steigt, wodurch die Bildung der Nitrosylschwefelsäure gehemmt, und auch das Blei zu schnell angegriffen wird.

Die Rolle der Verbindungsröhren besteht hauptsächlich darin, dass sie, zusammen mit der Hinterwand der ersten und der Vorderwand der zweiten Kammer, eine grosse Abkühlungsfläche bilden; die Gase verlieren 20 bis 30° , Wasser condensirt sich auf den Säurenebel, setzt eine grosse Menge von N_2O_5 in Freiheit, und die vorher fast zum Stillstand gekommenen Reactionen können einen neuen Aufschwung nehmen. Ganz

ähnliche Erscheinungen treten natürlich beim Übergange aus der zweiten in die dritte Kammer u. s. f. ein.

[Ich muss dieser Erklärung von Sorel durchaus beistimmen und anerkennen, dass er in der Abkühlung der Gase bei dem Übergange von der ersten zur zweiten Kammer eine sehr wichtige Ursache für jene von Naef und mir beobachtete Wiederbelebung des Processes gefunden hat. Nur kann ich nicht anerkennen, dass dies die einzige Ursache der erwähnten Erscheinung ist; die bessere Durchmischung der Gase und die Condensation der dunstförmig schwebenden Theilchen zu grösseren Flüssigkeitstropfen durch den Stoss an den festen Flächen, wo sie sich besser mit einander mischen, müssen unbedingt ebenfalls wirksam sein.]

Verlust von salpetrigen Dämpfen aus dem Gay-Lussacthurm. Selbst bei sehr grossen Thürmen entweichen immer gelbrothe Dämpfe. Man kann den dadurch entstehenden Verlust berechnen, wenn man die in dem Verbindungsrohre zum Kamin sich verdichtende Säure untersucht, denn deren Gasspannung muss im Gleichgewicht mit derjenigen der Luft sein, in welcher sie schwebte. So zeigte in einem bestimmten Beispiele das Verbindungsrohr die Temperatur 25° ; die Tropfsäure hatte 57 bis 58° B. und enthielt 18 g N_2O_3 im Liter. Demnach war eine Nitrosespannung von 2 mg N_2O_3 auf 1 l Gas von 0° und 760 mm vorhanden. Das Austrittsgas enthielt 4 Proc. Sauerstoff, also entwichen für 1 k verbrannten Schwefels: $243,7$ l O + $5847,8$ l N = $6091,5$ l, welche nach Obigem 12 g N_2O_3 = $27,6$ g Na NO_3 , oder $2,66$ Th. Chilisalpeter auf 100 Th. Schwefel wegführten. Hätte das Austrittsgas, wie in vielen Fabriken, 6 Proc. Sauerstoff enthalten, so hätte obige Rechnung auf einen Verlust von $3,09$ Salpeter auf 100 Schwefel geführt⁴⁾. Dies beweist durchaus die Behauptung von Benker, dass mindestens $\frac{2}{3}$ des verlorenen Salpeters durch den Kamin entweicht; [sowie die meinige, dass bei einem Gesamt-Verbrauche von $2,5$ bis 3 Th. Salpeter auf 100 Schwefel der „chemische“ Verlust durch Reduction zu N_2O (oder erst

gar zu NH_3 !) nur ein verschwindend kleiner sein kann!]

Aus den angeführten Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen leitet nun Sorel folgenden Vorschlag zur Umgestaltung des Kammerystems ab. Man soll nach dem Gloverthurm zunächst eine Kammer von etwa der Hälfte der gewöhnlichen Grösse anlegen, dann aber hinter dieselbe eine Reihe von Kühlröhren und darauf zwei oder drei kleine Thürme stellen, in denen Kammergas und Wasserdampf von unten nach oben streichen, während 60 grädige Schwefelsäure herunterrieselt. Es wird sich dann hier dieselbe Wirkung, wie im Gloverthurm einstellen, wo die salpetrigen Gase wie ein Weberschiffchen hin- und herliegen, und die Oxydation der SO_2 bewirken; beim Ausgang aus jedem Thurme wird die Spannung der salpetrigen Gase doch immer wieder dieselbe wie vorher sein. Rechnungen, die ich übergehen will, zeigen, dass man mit 3 Thürmchen 60 Proc. des Kammerraums ersparen kann. Durchaus nöthig aber ist es, der grossen Temperaturerhöhung, welche in solchen Thürmen eintreten muss, Rechnung zu tragen; diese Wärme muss so oder so abgeleitet werden, wozu man sich natürlich verschiedener Mittel bedienen kann.

Aus dem Originalen der Sorel'schen Arbeit ersieht man noch mehr, als es obiger Auszug verdeutlichen kann, dass sie von einem Manne herrührt, welcher viele Jahre lang grosse Kammerysteme wirklich geführt, und dabei die complicirten und immer wieder wechselnden Vorgänge, welche sich darin abspielen, mit vollster Gewissenhaftigkeit und Intelligenz, und zugleich mit dem Auge des gebildeten Chemikers und Physikers beobachtet hat. Wenn ein solcher Mann jene Vorgänge zu erklären sucht, so wird das einen ganz anderen Werth besitzen, als die Papierarbeit von Theoretikern, welche die ganze Sache für ungeheuer einfach ansehen, weil sie vielleicht noch nie eine Bleikammer gesehen, geschweige denn geführt haben. Mögen auch einzelne der Folgerungen Sorel's noch nicht vollständig erwiesen sein und später der Abänderungen bedürfen, so wird man ihm doch zum mindesten das Verdienst zugestehen müssen, den zahlenmässigen Beweis dafür geliefert zu haben, welche Rolle die Temperaturverschiedenheiten in den Bleikammer-Reactionen spielen, durch ihre Wirkung in Bezug auf Veränderungen in der Spannung des Wasserdampfes und der salpetrigen Säure in dem in der Kammer schwebenden Nebel von Flüssigkeitstropfchen. Wenn auch Sorel wohl zu einseitig darin ist, dass er in dem Temperaturunterschiede

⁴⁾ Natürlich beruht die Gültigkeit dieser Rechnung auf der Annahme, dass der Gehalt einer Nitrose für jede Concentration und Temperatur in genauem Gleichgewicht mit dem Gehalt der umgebenden Atmosphäre an Salpetrigsäure steht — eine Annahme, für deren strikten Beweis denn doch die oben angeführten Versuche Sorel's nach meiner Ansicht noch nicht ganz ausreichend sind, wenn sie auch gerade für die in dem Kammerystem dunstförmig vertheilte Nitrose am wahrscheinlichsten ist. Denkbar wäre es immerhin, dass andere Momente, z. B. hier die Berührung mit der Rohrwandung, modificirend einwirken.

den alleinigen Hebel für den Kreislauf der Reactionen, für die „Weberchiffchen“-Rolle der salpetrigen Verbindungen sucht, als welche im Gloverthurm hauptsächlich NO, in der Kammer hauptsächlich N_2O_3 (anfänglich neben NO) functioniren, so wird man doch zugeben müssen, dass die von ihm zuerst nachgewiesene Rolle der Abkühlung an den Bleiwänden eines der wichtigsten Momente für das Verständniss des Bleikammerprocesses ist, und dass seine an Beobachtungen und scharfsinnigen Folgerungen ungemein reiche Arbeit die früheren Leistungen in diesem Felde in höchst wesentlicher Weise ergänzt und fortführt.

Auch die von Sorel zur Verminderung des Kammerraumes gemachten Vorschläge sind sehr beachtenswerth. Sie treffen in manchen Beziehungen mit Ideen zusammen, die ich selbst schon seit einiger Zeit gefasst und die ich schon vor Kenntniss seiner Arbeit in einer von der seinigen etwas verschiedenen, nach meiner Ansicht zweckmässigeren Weise entwickelt hatte. Hierüber werde ich mir erlauben, in kurzer Zeit Mittheilungen zu machen.

Zur Werthbestimmung des Indigo.

Von

M. Hönig.

Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Habermann, techn. Hochschule Brünn.

Die verschiedenen Methoden, welche bisher zur Werthbestimmung des Indigo in Vorschlag gebracht wurden — sie streben zumeist nur die Ermittlung des Indigotins (Indigblaues) an — sind wiederholt kritisch beleuchtet worden und das Urtheil über dieselben ist kürzlich von E. v. Cochenhausen in einer sehr vollständigen Zusammenstellung¹⁾ folgendermassen zusammengefasst worden:

Die Methoden, welche auf die Reduction des Indigblaues zu Indigweiss und Bestimmung des aus dem letzteren wiederum dargestellten Indigblaues beruhen, geben zu niedrige Resultate, weil wahrscheinlich ein Theil des Indigweiss noch weiter reducirt wird zu Verbindungen, welche durch Behandeln mit Luft nicht wieder in Indigblau verwandelt werden können. Nach den Versuchen von Ullgren erhält man, einerlei ob zur Reduction Eisenvitriol oder Traubenzucker verwendet worden ist, übereinstimmende Resultate, welche jedoch immer um etwa 18 Proc. zu niedrig ausfallen.

Trotzdem können dieselben den Werth eines Indigos, welcher in der Küpenfärberei verwendet werden soll, angeben, weil bei dieser Art der Färberei dieselben Reductionsmittel wie bei der Werthbestimmung in Anwendung kommen. Durch die Oxydationsmethoden wird der Werth des Indigo zu hoch gefunden, weil in allen Indigosorten des Handels und den minderwerthigen Carminen immer neben dem Indigotin Stoffe vorhanden sind, welche ebenfalls auf die Oxydationsmittel einwirken.

Demnach mangelt es uns bisher an einer zuverlässigen Methode, welche gestattet, den Gehalt einer Indigosorte an Indigotin mit einer wenigstens für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit festzustellen, und ich glaube mit dem im Nachfolgenden zu beschreibenden Verfahren diese Lücke in befriedigender Weise ausfüllen zu können.

Dasselbe stützt sich auf die einerseits von Aguyar und Bayer²⁾, andererseits von Wartha³⁾ festgestellte Thatsache, dass Anilin sowohl wie Nitrobenzol im siedenden Zustande ziemlich gute Lösungsmittel für Indigotin darstellen. Unter Einhaltung gewisser Bedingungen kann man nun, wie ich gefunden habe, mit Hilfe der genannten Flüssigkeiten das Indigotin leicht vollständig in Lösung überführen und aus derselben nahezu sämtliches Indigotin in wohl ausgebildeten, reinen Krystallen gewinnen. Mit dem Indigotin gehen die meisten anderen organischen Gemengtheile des käuflichen Indigo, wie Indigoroth, Indigobraun u. dgl. mit in Lösung, und zwar viel rascher als das erstgenannte, so dass bei langsamer Auslaugung die ersten ablaufenden Flüssigkeiten zunächst braun, dann roth und später erst rein blau gefärbt erscheinen. Diese neben dem Indigblau mit in Lösung überführten Beimengungen bleiben aber unter den Bedingungen, die behufs Abscheidung des Indigotins eingehalten werden, vollständig in Lösung und bieten der Trennung von dem letzteren keinerlei Schwierigkeiten.

Um mit den genannten Lösungsmitteln in verhältnissmässig kurzer Zeit eine vollständige Auslaugung des Indigblau bewirken zu können, müssen folgende Bedingungen eingehalten werden: Der Indigo muss in feingepulvertem, trockenem Zustande und durch ein indifferentes Vertheilungsmaterial stark verdünnt zur Anwendung gelangen. Die Dämpfe des Anilins oder Nitrobenzols müssen möglichst heiss zur Einwirkung kommen und um dieser Forderung Rechnung tragen zu können, muss das Vertheilungsmaterial so gewählt werden, dass es dem Abfliessen der condensirten Flüssigkeiten einen thunlichst geringen Filtrationswider-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 157 S. 366.

²⁾ Ber. deutsch. G. 1881 S. 384.

³⁾ M. Textil 1888 No. 8 bis 10.