

das Eisenoxyd wäre entschieden, *ceteris paribus*, die Fällung als Oxydhydrat derjenigen als Phosphat vorzuziehen, nicht aber für die Thonerde. Dieselbe fällt aus organische Substanz enthaltenden Lösungen überhaupt nicht oder doch sehr unvollständig, und aus von solchen freien Lösungen auch erst nach längerer Zeit. Der Schluss meiner schon erwähnten Mittheilung, welcher lautete: „Combinirt man beide Methoden und fällt phosphorsaures Eisenoxyd + Thonerde nach Glaser und aus diesen die reinen Oxydhydrate nach Stutzer, so dürfte die Bestimmung von jedem Einwand frei sein“ — muss also noch den Zusatz erhalten: „wenn die Lösung frei von organischer Substanz ist“.

Da aber in den zahlreichen Bestimmungen der beiden Sesquioxide als Phosphat nach Glaser, welche inzwischen in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, das Auswaschen des Niederschlags auf die oben beschriebene Weise nicht die geringsten Schwierigkeiten bot und die wiederholte Prüfung desselben seine Reinheit ergab, so liegt gar keine Veranlassung vor, den zum Glühen und Wägen fertigen Niederschlag noch einmal aufzulösen und mit Molybdänsäurelösung u. s. w. zu behandeln.

Steinwälder, 1. 12. 1890.

## Untersuchungen an Schwefelsäure-Systemen.

Von

Alfred Retter.

Die beiden letzten Jahrzehnte haben das Beobachtungsmaterial über den Schwefelsäureprocess in reichem Maasse vermehrt. Vornehmlich sind es drei Abhandlungen, in welchen die Kammerbetriebe in chemischer wie mechanischer Hinsicht untersucht, neue Anschauungen gegeben, alte verworfen oder bestätigt wurden, nämlich: Hurter's „Dynamische Theorie des Schwefelsäureprocesses“ (Fischer's Jahrb. 1882 S. 240), worin der Verf. aus mathematischen Berechnungen Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Gase und dem Kammerraum, Annäherungsformeln und Curven aufstellt, ferner Lunge und Naëf's Aufsatz: Über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern (Chem. Ind. 84. S. 5), ein Ergebniss zahlreicher Gasanalysen und Temperaturbeobachtungen, endlich Sorel's Schrift, mitgetheilt von Lunge (d. Z. 1889 Heft 10), die besonders Spannungs- und Tem-

peraturverhältnisse der Kammergase zum Gegenstand hat. Der ungemein anregende Inhalt dieser Arbeiten, welche die Grundlage zu einer vielleicht schon in wenigen Jahren stattfindenden völligen Umänderung der Schwefelsäureanlagen bilden, hat noch weitere Kundgebungen von Resultaten aus der Praxis zur Folge gehabt, allein in weit geringerem Maasse, als man hätte erwarten sollen. Theilnahmslosigkeit den Interessen der Allgemeinheit gegenüber oder Concurrenzrücksichten mögen wohl manche Veröffentlichung werthvoller Beobachtungen zurückhalten. Auch ist nicht zu verkennen, dass bei der Menge der Factoren, welche den Verlauf des Schwefelsäurebildungsprocesses beherrschen, die beobachteten Erscheinungen oftmals nur örtliches Interesse bieten können. Immerhin sollte sich auch der technische Chemiker die Pflicht vor Augen halten, durch Mittheilungen dem Fortschritt der Gesamtheit zu dienen.

Die vorliegende Arbeit<sup>1)</sup> ist das Resultat von Untersuchungen, welche mehrere Monate hindurch an 4 Schwefelsäuresystemen mittels Gasanalyse und Temperaturmessungen ausgeführt wurden. Von diesen Systemen waren zwei mit Einkammer- und zwei mit Zweikammerbetrieb angelegt. Jedes arbeitete mit Gloverthurm und Gay-Lussachthurm. Es hatte sich im Laufe der Jahre herausgestellt, dass die Produktionskraft des Einkammersystems niedriger ausfiel als die des Zweikammersystems. Im Durchschnitt entfiel bei der Anlage mit einer Kammer: auf 1 k Schwefel 2,22 cbm Kammerraum, bei der Anlage mit zwei Kammern auf 1 k Schwefel 1,45 cbm Kammerraum. Die wiederholten Versuche, die Ausbeute im Einkammerbetrieb durch Mehrladung von Pyrit zu erhöhen, hatten stets zur Folge, dass der Process nun sehr zu Unregelmässigkeiten neigte, die eine weit mehr Zeit als vorher erfordernde Aufsicht und unverhältnissmässig gesteigerten Salpeterverbrauch nöthig machten. Dem Wechsel der Aussentemperatur und des Luftdrucks folgten die Farbenveränderungen der Laternen vor und hinter dem Gay-Lussachthurm und die Veränderungen des Sauerstoffgehaltes der Austrittsgase viel häufiger als vorher, so dass

<sup>1)</sup> Die vorliegenden Untersuchungen wurden auf Anregung des Herrn Civilingenieurs Bode in Dresden an den Schwefelsäuresystemen der Anglo-Continentalen (vormals Ohlendorff'schen) Guano-Werke in Hamburg ausgeführt. Für die Bereitwilligkeit, mit welcher die geehrte Direction genannter Firma mir die Veröffentlichung dieser Arbeit gestattete, sage ich derselben sowie Herrn Fabrikdiregenten Dr. phil. R. Jones für thatkräftige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

ein einigermaßen günstiger Kammergang nur durch beinahe tägliches Ventilverstellen und Wechseln in der Salpeterzufuhr zu halten war. Diese Verhältnisse liessen es als wünschenswerth erscheinen, über die Zusammensetzung der Gase im Innern der Kammern und ihre Temperaturen Aufschluss zu gewinnen. Eingehende Untersuchungen und Analysenzahlen von Systemen mit einer oder zwei Kammern finden sich in der Litteratur nicht. Die oben genannten Abhandlungen sowie auch Schertel's Mittheilungen (Chem. Ind. 1889 No. 4) erstrecken sich auf mehrkammerige Anlagen.

Über die Ausführung der Gasanalysen seien folgende Angaben gemacht. Im Allgemeinen befolgte ich den analytischen Gang, wie ihn Lunge und Naëf (Fischer's Jahrb. 1884 S. 285) beschrieben haben.

An verschiedenen Stellen der Kammern waren Doppelstutzen angelöthet zur Einführung der Gasabsaugrohre und der Thermometer.

Die Gasproben wurden an allen Stellen gleichzeitig durch Absorptionsapparate gesaugt, welche nach einander Natronlauge zur Bestimmung der schwefligen und der salpetrigen Säure, und titrirte angesäuerte Kaliumpermanganatlösung zur Ermittlung des Stickoxydes enthielten. Der Inhalt der Natronlauge-röhren wurde nach beendetem Durchsaugen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, in einem Theile desselben einerseits mittels Brom und Chlorbaryum die Schwefligsäure in schwefelsauren Baryt übergeführt, andererseits die Salpetrigsäure bestimmt. Ich habe mich hierzu mit Vortheil des Harcourt'schen Verfahrens — Umwandlung der Stickstoffsäuren in alkalischer Lösung durch Zink und Eisen in Ammoniak und Auffangen des letzteren in titrirter Säure — bedient. Da von vornherein nicht feststand, ob diese Methode auch bei Gegenwart von schwefligsaurem Natron brauchbar sei, unternahm ich zur Klarstellung einige Vorversuche.

Je 50 cc einer Salpeterlösung, enthaltend 0,10985 g salpetersaures Kali, wurden im Erlenmeyerkolben versetzt mit:

1. 50 cc einer 20 proc. Natronlauge, 2 g Zink und 0,8 g Eisen.
2. Dasselbe mit Zusatz von 0,2 g schwefligs. Natron.

Ausserdem wurde eine blinde Bestimmung mit 50 cc dest. Wasser, 50 cc Lauge, 2 g Zink und 0,8 g Eisen, 0,2 g schwefligs. Natron angesetzt.

Die drei Kolben erhielten Vorlagen mit je 20 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Schwefelsäure, blieben über Nacht kalt stehen und wurden darauf langsam abdestillirt. Beim Zurücktitriren der vorgelegten Säure ergab sich:

Blinde Bestimmung: 20 cc Säure = 19,6 cc Lauge;

1. verbraucht 19,6 cc — 8,8 cc Lauge = 10,8 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge,
2. verbraucht dasselbe, entsprechend 0,10908 g salpeters. Kali.

Je 50 cc einer Lösung von salpetrigsaurem Natron, enthaltend 0,0920 g, wurden in derselben Weise untersucht.

Blinde Bestimmung: 10 cc Säure = 9,6 cc Lauge;

1. verbraucht 9,6 cc — 8,3 cc Lauge = 1,3 cc Lauge,
2. verbraucht dasselbe, entsprechend 0,0897 g salpetrigs. Natron.

Zur Controle wurden 50 cc der Lösung des salpetrigs. Natrons mit Chamäleonlösung titirt. Dies ergab: 0,0900 g salpetrigs. Natron.

Das Verfahren liefert sonach zuverlässige Resultate. Nur beachte man, dass die Concentration der Lauge 10 bis 15 proc. sei, dass man die Reaction erst in der Kälte mindestens während 4 Stunden vor sich gehen lasse und dass man beim Abdestilliren anfangs mit kleiner Flamme erhitze, damit zu heftige Wasserstoffentwicklung, welche Lauge in die Vorlage überreissen könnte, vermieden wird. Übrigens ist mir bei Anwendung der von Stutzer und Reitmair empfohlenen Kugelaufsätze ein Übergehen von Lauge niemals vorgekommen. Sie wirken einfacher und sicherer wie die meisten anderen Vorrichtungen und sind darum auch bei den Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungen höchst vorthellhaft.

Im hinteren Theile der Kammer, wo die Gase nur noch einen niedrigen Gehalt an Schwefligsäure zeigen, wurde die Bestimmung der drei Gasarten in der Weise verschärft, dass man zunächst die Salpetrigsäure in zwei Absorptionsröhren mit conc. Schwefelsäure auffing, die Schwefligsäure in drei darauf folgenden Röhren mit Lauge, endlich das Stickoxyd in Chamäleonlösung. In der letzten der Lauge-röhren wurde jedesmal die Abwesenheit von Schwefligsäure festgestellt, so dass damit die Gewähr für die Richtigkeit der Stickoxydgasbestimmung gegeben war. Das Stickoxyd aus einem Gasmisch, welches wie die Kammeratmosphäre nur Zehntel- oder Hundertelprocente enthält, vollständig aufzufangen, gelingt nur, wenn man die Gasblasen durch eine hohe Schicht der Flüssigkeit streichen lässt oder eine grosse Zahl von U-Röhren hintereinander anordnet. Das Rücktitriren der Permanganatlösung geschah mit Eisenvitriol und  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganat. In der vorgelegten conc. Schwefelsäure ermittelte man im Nitrometer unter Zufügen von etwas gepulvertem übermangansauren Kali den Gehalt an Salpetrigsäure. Zur Bestimmung der Schwefligsäure

musste gleichzeitig durch ein T-Rohr und einen 2. Aspirator eine gleiche Gasmenge in Lauge aufgefangen werden. Der im Aspirator verbleibende Gasrückstand, aus Sauerstoff und Stickstoff bestehend, diente zur Feststellung des Sauerstoffbetrages mit Hilfe der Hempel'schen Phosphorpipette. Der Stickstoffrest ergab sich nach Addirung aller gefundenen Zahlen, d. h. der auf 0 und 760 mm Barometerstand reducirten Gasvolumina, als Differenz von 100.

Die Aspiratoren bestanden aus Cylindern von starkem Zinkblech mit eingelöthetem Heberrohr, Gasrohr, Wasserstandsrohr. Letzteres trug die Theilung in Liter bis zu 25 l. Im äusseren Schenkel des Heberrohrs war ein Quecksilberventil einfachster Art (Form einer Waschflasche) eingeschaltet, um gleichmässiges Absaugen zu erzielen und um jedes Zurücksteigen von Luft in den Aspirator zu verhüten. Das Durchsaugen von 20 bis 25 l Gas geschah in 3 bis 4 Stunden.

#### Einkammersystem A.

Fig. 1 u. 2 stellen die Anlage als Längsansicht und Vorderansicht dar. Die Grössenverhältnisse waren:

Kammer: 3000,97 cbm Inhalt (57,3 m Länge, 8,3 m Breite, 6,3 m Höhe).

Glover: 28,9 cbm Inhalt = 0,96 Proc. vom Kammerinhalt (8,50 m Höhe, 3,40 qm Grundfläche)

Gay - Lussac: 26 cbm Inhalt = 0,86 Proc. vom Kammerinhalt (9 m Höhe, 2,89 qm Grundfläche).

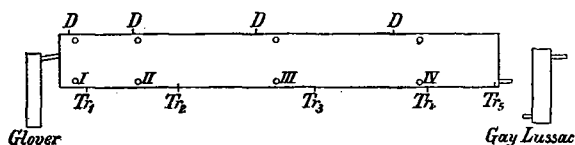


Fig. 1.



Fig. 2.

Der zugehörige Ofen war ein Stückkiesofen mit 6 Abtheilungen und verarbeitete 3000 k bis 3300 k 50 proc. Pyrit in 24 Stunden. Die Salpetrigsäure wurde in Form von Nitrose und durch Salpeterereinsatz in den Ofen der Kammer zugeführt.

#### I. Zusammensetzung der Gase.

##### a) bei normalem Betriebe.

An 10 Stellen des Systems wurden gleichzeitig Gasproben entnommen und zwar: 1. im Verbindungsrohr zwischen Gloverthurm und Kammer; 2. 1,5 m von der vorderen Kammerwand entfernt, 1 m über dem Boden; 3. daselbst unterhalb der Decke; 4. und 5. 10 m von der Vorderwand entfernt unten und oben; 6. und 7. 28 m von der Vorderwand entfernt unten und oben; 8. und 9.

48,3 m von der Vorderwand entfernt unten und oben; 10. im Abzugsrohr hinter dem Gay-Lussacthurm. Dieses Abzugsrohr stand durch Ventilkasten mit dem Schornstein in Verbindung. Die Gasabfänger ragen 1,5 m in die Kammer hinein und waren schwach nach innen geneigt, damit verdichtete Säure nicht nach aussen fließen konnte. Der gleichen Absicht diente noch ein mit Glaswolle gefülltes, zwischen Rohrende und Absorptionsapparat eingefügtes Glasrohr. In der Figur bezeichnen die Ziffern die Absaugstellen in der Kammer, D bedeutet die Lage der Dampfzufuhr, Tr<sub>1</sub> bis Tr<sub>5</sub> die Lage der Probetropftische.

Unter normalem Betriebe ist hier derjenige verstanden, welcher bei einer Ladung von 3000 k Schwefelkies und 60 k Salpeter in 24 Stunden ein günstiges, lange Zeit gleichmässig bleibendes Ausbringen an Schwefelsäure lieferte. Die unter laufenden Nummern angeführten Analysenreihen stellen solche von verschiedenen Betriebstagen dar. (Tabelle 1.)

Bei Betrachtung dieser und der nächstfolgenden Versuchsergebnisse fällt zunächst auf, welche bedeutende Abnahme der Schwefelsäuregehalt im Gasstrom kurz nach dem Austritt aus dem Gloverrohr in die Kammer erleidet (Tabelle 2).

Während sich im Gloverrohr 5 bis 6 Proc. SO<sub>2</sub> vorfinden, ist die Zahl an den Stellen I unten und I oben, also nur 1,5 m von der Vorderwand entfernt, bereits auf 0,4 bis 0,6 Proc. gesunken, d. i. eine Abnahme von 90 Proc. des Eintrittsquantums. Man darf indessen nicht annehmen, dass dieser Gehaltsverminderung von 90 Proc. auch die wirkliche Umwandlung von 90 Proc. der SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> entspricht. Der eintretende Gasstrom vermischt sich naturgemäss zunächst mit der an SO<sub>2</sub> viel ärmeren Kammerluft. Dass diese Vermischung in sehr schneller Weise erfolgt, zeigen die folgenden Versuche.

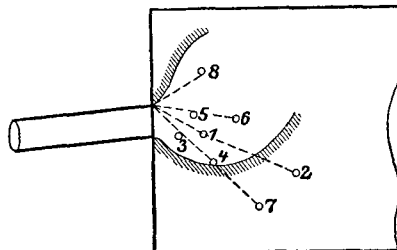


Fig. 3.

Die Fig. 3 stellt den Eintritt der Gase in die Kammer dar. Das Gloverrohr ist nach dem Thurm hin schwach geneigt, um Säure zurückfließen zu lassen. Durch eine solche Neigung erhält bereits der Gas-

Tabelle 1.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugs- rohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . . .	6,201	0,601	0,610	0,211	0,228	0,033	0,035	Spur	0	0
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,092	0,108	0,111	0,122	0,131	0,128	0,129	0,103	0,102	0,010
NO . . . .	0,063	0,025	0,025	0,018	0,017	0,009	0,009	0,004	0,004	0
O . . . .	8,638	6,871	6,850	6,240	6,259	6,007	6,010	5,831	5,600	5,602
N . . . .	85,006	92,395	92,408	93,409	93,365	93,823	93,817	94,062	94,296	94,390
		Tr <sub>1</sub> Bé. 48,5°		Tr <sub>2</sub> 49°		Tr <sub>3</sub> 50,5°		Tr <sub>4</sub> 50°		Tr <sub>5</sub> 50°

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 1,7 Th. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,8 Th. Na NO<sub>3</sub>  
Nitrose vom Gay-Lussac: 100 - = 1,8 - - = 4,0 - -

Tabelle 2.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugs- rohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . . .	5,019	0,431	0,442	0,114	0,115	0,036	0,037	0,011	0,011	0,009
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,088	0,090	0,091	0,113	0,110	0,110	0,114	0,090	0,091	0,007
NO . . . .	0,075	0,031	0,030	0,028	0,020	0,020	0,022	0,011	0,013	0,006
O . . . .	9,102	7,190	7,177	6,822	6,822	6,431	6,250	6,030	6,136	6,136
N . . . .	85,716	92,258	92,260	92,923	92,933	93,403	93,577	93,848	93,739	93,842
		Tr <sub>1</sub> Bé. 48,5°		Tr <sub>2</sub> 48,5°		Tr <sub>3</sub> 49,5°		Tr <sub>4</sub> 49,5°		Tr <sub>5</sub> 49°

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 1,4 Th. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,2 Th. Na NO<sub>3</sub>  
Nitrose vom Gay-Lussac: 100 - = 1,5 - - = 3,4 - -

strom die Richtung nach aufwärts, welche noch durch die Unterschiede in den specif. Gewichten der zusammentreffenden Gasmenge vermehrt wird. An den mit Ziffern angedeuteten Stellen wurden gleichzeitig Gasproben abgesaugt:

an den Aussenwänden sind bereits nach einer kurzen Entfernung von der Einmündungsstelle ziemlich ausgeglichen. Am Punkt I unten wurde senkrecht zur Wand ein 4 m langes Rohr eingesetzt und aus demselben Gas abgesaugt, gleichzeitig mit einer Probe

Tabelle 3.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Glover
Entfernung vom Rohr	0,5 m	1,5 m	0,35 m	0,75 m	0,30 m	0,60 m	1,10 m	0,5 m	0
SO <sub>2</sub> , Proa. . . . .	5,8	0,3	5,8	5,0	5,2	4,8	1,2	3,5	6,4

Auf eine kurze Strecke nimmt demnach das frische Gas, mit Heftigkeit aus dem engen Rohre in den weiten Raum eintretend,

an derselben Stelle 1½ m von der Wand entfernt.

In 5 Fällen zeigte sich:

Tabelle 4.

	SO <sub>2</sub>	O	SO <sub>2</sub>	O	SO <sub>2</sub>	O	SO <sub>2</sub>	O	SO <sub>2</sub>	O
Mitte . . . . .	0,736	5,826	0,380	5,405	0,539	6,831	0,511	6,205	0,290	7,316
Wand . . . . .	0,560	5,781	0,316	5,200	0,501	6,480	0,482	6,000	0,190	7,029

seinen Weg nahezu unverändert in der procentischen Zusammensetzung aufwärts der Kammerdecke zu. Seine Bewegung verlangsamt sich aber bald, und die Mischung mit der Kammeratmosphäre ist fast vollkommen, ehe noch die Decke erreicht ist. Diesem Umstand trägt der Vorschlag Abraham's Rechnung (Dingl. 245 S. 410), das Gloverrohr nach der Kammer hin kegelförmig zu erweitern.

Auch die Unterschiede in der Mitte und

Nach der Mitte zu sind also die Gase um ein Weniges reicher an SO<sub>2</sub> und Sauerstoff als in der Nähe der Wand. Man darf immerhin als sicher annehmen, dass die Kammergase in kurzem Abstand von der Einmündung des Gloverrohrs eine Verticalzone bilden von gleicher Zusammensetzung, welche nach dem Ausgang zu fortschreitet und gleichmässig ihren Gehalt an SO<sub>2</sub> vermindert. Von dieser Anfangsverticalzone ausgehend, kann man das Weiterschreiten

der Schwefelsäurebildung — ausgedrückt durch das Verschwinden der  $\text{SO}_2$  — procentisch feststellen und graphisch anschaulich machen. Setzt man dagegen schon die im Glover gefundene Menge Schwefligsäure als 100 in Rechnung, so kommt man auf ein offenkundiges Missverhältniss, nämlich eine Curve, welche sofort auf 90 Proc. ansteigt, d. i. ein Procentsatz, welcher denjenigen, mit directer Messung der gebildeten Schwefelsäure gefundenen weit übersteigt; und wie vielfach bestätigt worden, gibt selbst letzteres Verfahren zu hohe Zahlen. In diesem Sinne ist auch Hurter's Einwand (Chem. Ind. 1889 S. 167) gegen die Genauigkeit der Ergebnisse aus Gasanalysen zu verstehen.

Die Analysenreihen 1 und 2 lehren weiterhin, dass die Schwefligsäure nach dem Ende der Kammer zu mehr und mehr abnimmt. In der Mitte der Längsrichtung bei III enthält das Gas nur noch 0,03 Proc.  $\text{SO}_2$ , und 9 m von der Endwand entfernt ist die Schwefligsäure vollständig verschwunden. Von dem Punkt IV an verrichten mithin die Kammer-

dem Ausgang zu bis auf ein Minimum, eine Bestätigung der Versuche von Lunge und Naëf. Im entsprechenden Maasse geht der Sauerstoffgehalt zurück, während der Stickstoff sich mehr und mehr anhäuft.

*Zusammensetzung der Gase unter abnormen Verhältnissen.*

b) Bei verminderter Luftzufuhr.

Die Wirkungen des wichtigsten Factors im Kammerbetrieb, der Zugregelung, sind dem Schwefelsäurepraktiker wohlbekannt, und er weiss sich an dem Aussehen der Abzugsgase und an der Hand von Bestimmungen der  $\text{SO}_2$  und des Sauerstoffes am Anfang und Ende des Processes Gewissheit über den richtigen Verlauf der Arbeit zu verschaffen. Allein die Vorgänge im Innern der Kammern entziehen sich, abgesehen von Beobachtungen über Concentration der abtropfenden Säure und Temperaturen der Kammeratmosphäre, seiner Kenntniss. Die folgenden Analysen sind bei absichtlich herbeigeführten Störungen vorgenommen.

Tabelle 5.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugsrohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . .	10,251	2,226	2,256	1,042	1,101	0,318	0,386	0,029	0,012	0,010
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,063	0,084	0,080	0,098	0,098	0,096	0,090	0,090	0,088	0
NO . . .	0,110	0,091	0,080	0,063	0,070	0,040	0,040	0,028	0,029	0,027
O . . . .	5,720	4,333	4,133	3,876	3,776	3,460	3,400	3,110	3,110	3,109
N . . . .	83,856	93,266	93,451	94,921	94,955	96,086	96,084	96,743	96,759	96,854
		Bé.	Tr <sub>1</sub> 48°	Tr <sub>2</sub> 48,5°	Tr <sub>3</sub> 50°	Tr <sub>4</sub> 51°	Tr <sub>5</sub> 52°			
Nitrose auf dem Glover:		100 Gew.-Th. = 1,1 Th. N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,5 Th. NaNO <sub>3</sub>								
Nitrose vom Gay-Lussac:		100 - = 0,85 - = 1,9 - -								

Tabelle 6.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugsrohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . .	10,621	3,628	3,400	2,281	2,471	0,986	0,883	0,153	0,140	0,127
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,920	0,846	0,823	0,901	0,901	0,833	0,651	0,910	0,868	0
NO . . .	0,094	0,090	0,090	0,091	0,095	0,090	0,092	0,089	0,090	0,089
O . . . .	3,420	2,164	2,031	1,536	1,536	1,200	1,255	1,240	1,240	1,026
N . . . .	84,945	93,272	93,656	95,191	94,997	96,891	97,119	97,008	97,662	98,758
		Bé.	Tr <sub>1</sub> 46°	Tr <sub>2</sub> 46,5°	Tr <sub>3</sub> 47°	Tr <sub>4</sub> 49°	Tr <sub>5</sub> 51°			
Nitrose auf dem Glover:		100 Gew.-Th. = 1,1 Th. N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,5 Th. Na NO <sub>3</sub>								
Nitrose vom Gay-Lussac:		100 - = 0,65 - = 1,4 - -								

gase auf ihrem Weg bis zur Endwand, d. i. in einem Raum von 470,6 cbm keine Arbeit mehr. An allen Stellen des Systems findet sich zwischen Boden und Decke wenig Verschiedenheit in der Zusammensetzung.

Der Bestand an  $\text{N}_2\text{O}_3$  zeigt sich überall in der Kammer als nahezu constant, nicht so derjenige des Stickoxydgases. Letzteres verschwindet ähnlich der Schwefligsäure nach

Bei den Versuchen Tabelle 5 und 6 enthalten die Eintrittsgase weniger Sauerstoff als im normalen Gange. Die Schwefligsäure nimmt in Folge dessen nicht so schnell ab; auch im letzten Kammertheil reagiren die Gase noch aufeinander. Aus dem Gay-Lussacthurm entweicht Schwefligsäure, mit ihr zugleich eine erhebliche Menge Stickoxyd.

Man führt die Gase aus der Kammer ge-

wöhnlich nicht sofort in den Gay-Lussacthurm, sondern lässt sie erst eine lange Rohrleitung durchziehen, damit sie abgekühlt und möglichst trocken zur absorbirenden Schwefelsäure gelangen. Das hier besprochene Versuchssystem hatte zwischen Kammerende

Antheil des Stickoxyds gelangt in's Freie. Die Absorptionskraft des Gay-Lussacthurm wird in Folge des starken Luftzugs ebenfalls beeinträchtigt, d. h. es entweicht aus ihm auch Salpetrigsäure (Tab. 7 u. 8). Der Gehalt der ablaufenden Nitrose ist schwach.

Tabelle 7.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugsrohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . .	4,480	0,050	0,035	0,026	0,024	0,020	0,018	0,017	0,017	0,015
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,048	0,062	0,064	0,075	0,075	0,086	0,080	0,080	0,080	0,038
NO . . .	0,063	0,025	0,026	0,017	0,018	0,014	0,012	0,008	0,004	0,015
O . . . .	12,401	9,402	9,402	9,261	9,161	9,120	9,120	9,004	9,004	8,829
N . . . .	83,008	90,461	90,473	90,621	90,722	90,760	90,770	90,891	90,895	91,103
		Tr <sub>1</sub> Bé. 47°		Tr <sub>2</sub> 47,5°		Tr <sub>3</sub> 48°		Tr <sub>4</sub> 48°		Tr <sub>5</sub> 48,5°
Nitrose auf dem Glover:		100 Gew.-Th. = 0,94 Th.		N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,10 Th.		NaNO <sub>3</sub>				
Nitrose vom Gay-Lussac:		100 -		= 0,80 -		-		= 1,80 -		

Tabelle 8.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugsrohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . . .	3,590	0,312	0,203	0,197	0,190	0,157	0,157	0,101	0,107	0,101
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,079	0,110	0,118	0,101	0,101	0,109	0,110	0,122	0,122	0,093
NO . . . .	0,087	0,068	0,052	0,060	0,067	0,068	0,067	0,040	0,040	0,018
O . . . . .	13,004	10,836	10,600	10,101	10,000	9,676	9,676	9,530	9,520	9,529
N . . . . .	83,240	88,674	89,027	89,541	89,642	89,990	89,990	90,207	90,111	90,289
		Tr <sub>1</sub> Bé. 46°		Tr <sub>2</sub> 47°		Tr <sub>3</sub> 47°		Tr <sub>4</sub> 47,5°		Tr <sub>5</sub> 48°
Nitrose auf dem Glover:		100 Gew.-Th. = 1,1 Th.		N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,5 Th.		NaNO <sub>3</sub>				
Nitrose vom Gay-Lussac:		100 -		= 0,56 -		-		= 1,3 -		

und Koksthurm eine Rohrleitung von etwa 50 m Länge mit etwa 30 cbm Inhalt. Wie die Analysen Tabelle 5 und 6 zeigen, findet jedoch auf diesem langen Wege, wo doch die Gase innig gemischt und zusammengedrückt durchströmen, kaum noch eine Einwirkung statt. Weder die Schwefligsäure noch das Stickoxyd gehen nennenswerth im Procentgehalt zurück. Es gibt demnach ein gewisses Minimum im Sauerstoffbestand des letzten Kammertheils, unterhalb welches die chemische Reaction der Gase auf einander = 0 wird. Das Entweichen von Stickoxyd bedingt ausserdem ein Schwächerwerden der Nitrose. Die Verluste durch die abziehenden Gase sollen weiter unten besonders zusammengestellt werden.

c) Bei zu hoher Luftzufuhr.

Arbeitet das System mit gesteigerter Luftzufuhr, wie es bei den nächsten Versuchen mittels Hebung des Ventils hinter dem Koksthurm hervorgerufen ward, so wird ein Theil der Schwefligsäure der Reaction entzogen. Ebenso ist dem Stickoxyd trotz der Gegenwart grosser Sauerstoffmengen nicht genügende Zeit zur Oxydation gegeben, ein

d) Bei verminderter Salpeterzufuhr.

Neben richtig bemessener Zugregelung ist ein weiterer wichtiger Factor für den günstigen Kammerbetrieb die möglichst gleichmässige und reichliche Beschickung des Systems mit Salpetrigsäure. Bekanntlich müsste der Theorie nach das einmal eingeführte Quantum N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinreichen, um dauernd ein System in Gang zu erhalten. Mechanische und, wie Einige behaupten, auch chemische Verluste — Reduction der N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zu N<sub>2</sub>O und Stickstoff — zwingen aber dazu, durch fortwährendes Zufügen kleiner Mengen von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> den Verlust auszugleichen, am gewöhnlichsten durch Einsetzen von Salpeter und Schwefelsäure in die Kiesöfen. In grossen Fabriken, wo mehrere Systeme mit Salpetergas aufhalten nebeneinander betrieben werden, verfährt man bisweilen in der Weise, dass man die Nitrosen aller Thürme mischt und diese Mischung auf die Gloverthürme vertheilt, so dass man auch hierdurch dem schwächeren Nitrose producirenden System den Mangel an Salpetrigsäure ersetzt.

Im Folgenden sind einige Fälle zusammengestellt, welche die Wirkung niedriger

Beschickung mit Stickstoffsäuren erkennen lassen (Tab. 9).

herab und eine starke Zufuhr von  $N_2 O_3$  ist nöthig, um den normalen Gang wiederherzu-

Tabelle 9.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugs- rohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . . .	8,635	2,205	2,021	1,531	1,526	1,129	1,101	0,780	0,770	0,531
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,031	0,046	0,047	0,057	0,062	0,070	0,070	0,068	0,068	0,044
NO . . . . .	0,091	0,089	0,086	0,056	0,048	0,040	0,051	0,024	0,020	0,029
O . . . . .	8,326	6,310	6,048	5,829	5,629	5,344	5,300	4,829	4,829	4,519
N . . . . .	82,917	91,350	91,798	92,527	92,735	93,417	93,478	94,299	94,313	94,877

Bé.      Tr<sub>1</sub>      Tr<sub>2</sub>      Tr<sub>3</sub>      Tr<sub>4</sub>      Tr<sub>5</sub>  
             46°      46°      47°      47,5°      48°

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 0,24 Th. N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 0,55 Th. Na NO<sub>3</sub>  
 Nitrose vom Gay-Lussac: 100        -        = 0,14        -        = 0,30        -        -

Bei geringem Gehalt an Salpetrigsäure reicht der vorhandene Kammerraum nicht aus, um alle Schwefligsäure in Schwefelsäure zu verwandeln. Am Ende der Kammer ist noch eine beträchtliche Menge Schwefligsäure unverändert erhalten, demzufolge auch aus dem Thurm Schwefligsäure entweicht mit nicht regenerirtem Stickoxyd und unabsorbirter Salpetrigsäure. Ist das Missverhältniss zwischen den Mengen der die Kammer durchziehenden SO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> noch erheblicher, so kann der Fall eintreten, dass sich im Gay-Lussacthurm der Kammerprocess fortsetzt, was an der Temperaturerhöhung der Thurmwände bemerklich wird. Die in den Thurm gelangende Schwefligsäure entwickelt aus der ihr entgegenschwefelnden Lösung von Nitrosylschwefelsäure Stickoxyd, das sich zum Theil in der unten angelangten Absorptionssäure in Form massenhafter Bläschen vorfindet, zum Theil aber aus dem Thurm aufsteigt, um dann beim Austritt in die sauerstoffreichere Atmosphäre durch den Übergang in N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> sichtbar zu werden. Der folgende Versuch (Tabelle 10) ist mit einer Ladung von 3300 k Pyrit ausgeführt, d. i. 10 Proc. über normal.

stellen. Von der Salpetrigsäure geht der grösste Theil nicht absorbirt in die Luft, in der Hauptsache als Folge der im Thurm entwickelten höheren Temperatur.

#### Prüfung der Kammergase auf N<sub>2</sub> O<sub>4</sub>.

Die Thatsache, dass Untersalpetrigsäure im normalen Kammerbetriebe gar nicht und bei gewissen anormalen Verhältnissen, nämlich bei sehr grossem Überschusse von Salpetergasen nur in geringen Mengen auftritt, haben Lunge u. Naëf zuerst festgestellt bei ihren mehrkammerigen Versuchssystemen. Es musste von Interesse sein, dieser Frage auch bei der Anlage mit nur einer Kammer nachzugehen. Zu diesem Zweck wurden am Ausgang der Kammer mittels T-Rohrs zwei Gasproben durch zwei Absorptionsapparate geführt, von denen der eine Natronlauge für die Schwefligsäure, der andere mehrere Vorlagen mit conc. Schwefelsäure enthielt. In der Schwefelsäure bestimmte man einerseits die Gesamtstickstoffmenge im Nitrometer, andererseits die N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> durch Titiren mit Chamäleonlösung. Der Sauerstoffverbrauch, der in der Natronlauge gefundenen SO<sub>2</sub> wurde von der Chamäleontitrirung abgezogen. Die

Tabelle 10.

	Glover	I		II		III		IV		Abzugs- rohr
		unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . . .	8,545	3,844	3,002	3,531	3,520	2,873	2,784	2,636	2,430	2,018
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,024	0,010	0,021	0,019	0,018	0,021	0,018	0,018	0,016	0,009
NO . . . . .	0,083	0,082	0,063	0,041	0,040	0,047	0,047	0,039	0,039	0,193
O . . . . .	10,110	8,621	8,400	8,301	8,126	7,990	7,805	7,801	7,801	7,635
N . . . . .	81,238	87,443	88,514	88,108	88,296	89,069	89,346	89,506	89,714	90,145

Bé      Tr<sub>1</sub>      Tr<sub>2</sub>      Tr<sub>3</sub>      Tr<sub>4</sub>      Tr<sub>5</sub>  
             45°      45°      45,5°      45,5°      45,5°

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 1,1 Th. N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 2,5 Na NO<sub>3</sub>  
 Nitrose vom Gay-Lussac: SO<sub>2</sub> haltig.

Kammersäure und Gay-Lussacsäure nehmen hierbei Schwefligsäure auf. Die Concentration der Tropfsäuren sinkt bedeutend

Differenz zwischen Gesamtstickstoff und Salpetrigsäurestickstoff musste die Zahl für N<sub>2</sub> O<sub>4</sub> ergeben.

Das Resultat aller unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommenen Prüfungen war ein negatives: Der Gehalt an  $N_2O_4$  zeigte sich = 0 oder doch so unbedeutend, dass er innerhalb der Fehlergrenzen blieb. Die Bedingungen zur  $N_2O_4$ -Bildung, das Fehlen von  $SO_2$  und eine starke Anhäufung von  $N_2O_3$  sind eben im Einkammersystem schwer zu erreichen, wenn man nicht mit der Pyritladung weit unter das gewöhnliche Maass herabgeht.

*Verluste durch die Abzugsgase.*

In den oben gegebenen Analysenreihen sind bereits einige Zahlenwerthe über die aus dem Gay-Lussac entweichenden Mengen  $SO_2$ ,  $N_2O_3$ , NO enthalten, welche hier noch vervollständigt werden sollen. Berechnet man aus der in 24 Stunden verbrannten Kiesmenge und dem durchschnittlichen Sauerstoffgehalt der Endgase das Volumen des Gasgemisches, welches täglich den Gay-Lussac verlässt und setzt man die aus der Analyse

berechneten Werthe für die in den abziehenden Gasen noch vorhandenen Mengen  $SO_2$ ,  $N_2O_3$ , NO ein, so gelangt man zur Kenntniss des täglichen absoluten Verlustes an Schwefel und Salpeter. Diese Berechnung ist im Folgenden angewendet worden.

1 k Pyritschwefel verbraucht zur Verbrennung: 1300 l Sauerstoff nebst 4900 l Stickstoff. Nehmen wir bei unserem Einkammersystem den Sauerstoffüberschuss der Abzugsgase zu 5 Proc. an, entsprechend 23,80 Proc. Luftüberschuss, so finden wir die 4900 l Stickstoff procentisch vertheilt:

$100 - 23,80 = 76,2$  Proc. Demnach ver-  
lassen für 1 k Pyritschwefel den Thurm:  
 $4900 \times 100 = 6430 \text{ l} = 6,43 \text{ cbm Gas in}$   
 $76,2$

24 Stunden. Bei einer täglichen Beschickung von 3000 k (45 Proc. Schwefel, Abbrand abgerechnet) = 1350 k Schwefel durchziehen mithin 8680 cbm Gas den Absorptionsthurm innerhalb 24 Stunden.

Tabelle 11.

Gehalt der Gase		Täglicher Verlust			Gesammt-Verlust für 100 S	Nitrose vom Thurm
$SO_2$	0,0021	Liter $SO_2$	Kilo S	Proc. vom S	S	$N_2O_3$
		182,28	0,25	0,019	0,019	1,65
$N_2O_3$	0,0020	Liter $N_2O_3$	Kilo $NaNO_3$	Proc. vom S	$NaNO_3$	$NaNO_3$
		173,60	1,32	0,098		
NO	0,0030	Liter NO	Kilo $NaNO_3$	Proc. vom S		
		260,40	0,96	0,071	0,169	3,70
O	5,2290	Farbe der Gase: gelb				

Tabelle 12.

Gehalt der Gase		Täglicher Verlust			Gesammt-Verlust für 100 S	Nitrose vom Thurm
$SO_2$	0,0130	Liter $SO_2$	Kilo S	Proc. vom S	S	$N_2O_3$
		1129	1,58	0,117	0,117	0,9
$N_2O_3$	0,0010	Liter $N_2O_3$	Kilo $NaNO_3$	Proc. vom S	$NaNO_3$	$NaNO_3$
		86,8	0,66	0,049		
NO	0,0260	Liter NO	Kilo $NaNO_3$	Proc. vom S		
		1839	8,25	0,61	0,659	2,0
O	6,219	Farbe der Gase: schwach gelb				

Tabelle 13.

Gehalt der Gase		Täglicher Verlust			Gesammt-Verlust für 100 S	Nitrose vom Thurm
$SO_2$	0,1105	Liter $SO_2$	Kilo S	Proc. vom S	S	$N_2O_3$
		9596	13,43	0,994	0,994	0,24
$N_2O_3$	0,0129	Liter $N_2O_3$	Kilo $NaNO_3$	Proc. vom S	$NaNO_3$	$NaNO_3$
		1111	8,44	0,63	1,94	0,55
NO	0,0562	Liter NO	Kilo $NaNO_3$	Proc. vom S		
		3972	17,82	1,31		
O	3,3100	Farbe der Gase: farblos				



Tabelle 14.

Gehalt der Gase		Täglicher Verlust			Gesamt-Verlust für 100 S	Nitrose vom Thurm
SO <sub>2</sub>	0,0020	Liter SO <sub>2</sub> 182,28	Kilo S 0,25	Proc. vom S 0,25	S 0,25	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,54
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0777	Liter N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6683	Kilo NaNO <sub>3</sub> 51,22	Proc. vom S 3,77	NaNO <sub>3</sub> 3,84	NaNO <sub>3</sub> 1,20
NO	0,0030	Liter NO 260,4	Kilo NaNO <sub>3</sub> 0,96	Proc. vom S 0,07		
O	9,2000	Farbe der Gase: gelb				

Diese vier Versuchsreihen lehren, in welchen Grenzen die Verluste schwanken. Tabelle 11 bezeichnet das günstigste Verhältniss: Bei einer Pyritcharge entsprechend 1 k Kies auf 1 cbm Kammerraum, wie sie sich bei unserem System als eine noch vortheilhafte Maximalbeschiekung ergeben hatte — d. i. im Vergleich zu den Leistungen der Systeme mit mehreren Kammern sehr niedrig — sind die Mengen des Kies- und Salpeterverlustes bei genügender Höhe des Gay-Lussac gering. Allein ein solcher günstiger Gang ist nicht als Durchschnittsergebniss anzusehen. Nur geringe Änderungen in der Luftzufuhr oder in der Menge der dem

System zuströmenden Salpetrigsäure bewirken schon, dass der Process in der Kammer nicht zu Ende geht und die Verluste um das 30 fache und noch höher wachsen.

II. Temperaturen im Einkammersystem.

An den in Figur 1 (S. 6) mit Ziffern bezeichneten Stellen waren neben den Absaugestutzen Thermometer eingelassen, 30 cm in die Kammer hineinragend. Die nachstehenden Tabellen geben die Temperaturablesungen wieder bei verschieden geleitetem Betriebe mit den Schwankungen innerhalb einer Kiescharge (2 Stunden).

Tabelle 15.

3000 k Kies, 60 k Salpeter in 24 Stunden. Gloverthurm mit Nitrose und Wasser gespeist.

Temp. ° Min. u. Max.	Aussen- luft	Glover	I		II		III		IV		Kam- mer- ende	Eintritt in den Gay-L.
			unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben		
Minimalt. . . . .	4	85	39	46	39	43	34	36	33	34	28	14
Maximalt. . . . .	5	90	43	50	42	47	37	40	33	35	30	14
Überschuss über die Aussenluft	Min.	—	81	35	42	35	39	30	32	29	30	10
	Max.	—	85	38	45	37	42	32	35	28	30	9

Tabelle 16.

3300 k Kies, sonst wie in Tabelle 15.

Temp. ° Min. u. Max.	Aussen- luft	Glover	I		II		III		IV		Kam- mer- ende	Eintritt in den Gay-L.
			unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben		
Minimalt. . . . .	3	92	42	49	41	45	38	40	35	37	31	9
Maximalt. . . . .	3	95	45	52	44	48	41	43	38	40	34	12
Überschuss über die Aussenluft	Min.	—	89	39	46	38	42	35	37	32	34	6
	Max.	—	92	42	49	41	45	38	40	35	37	9

Tabelle 17.

Beschickung wie in Tabelle 16. Auf dem Glover hochprocentige Nitrose.

Temp. ° Min. u. Max.	Aussen- luft	Glover	I		II		III		IV		Kam- mer- ende	Eintritt in den Gay-L.
			unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben		
Minimalt. . . . .	3	102	43	53	41	47	39	42	36	38	32	9
Maximalt. . . . .	3	105	46	56	44	50	42	45	39	41	35	12
Überschuss über die Aussenluft	Min.	—	99	40	50	38	44	36	39	33	35	6
	Max.	—	102	43	53	41	47	39	42	36	38	9

Tabelle 18.

Ladung wie in Tabelle 16. Gloverthurm mit Nitrose und Kammersäure (50° Bé.) gespeist.

Temp. ° Min. u. Max.	Aussen- luft	Glover	I		II		III		IV		Kam- mer- ende	Eintritt in den Gay-L.
			unten	oben	unten	oben	unten	oben	unten	oben		
Minimalt. . . . .	10	112	60	70	57	65	55	59	52	53	48	20
Maximalt. . . . .	10	119	65,5	75	65	73	61	65	57	58	51,5	20
Überschuss über die Aussenluft	Min.	—	102	50	60	47	55	45	49	42	43	10
	Max.	—	109	55,5	65	55	63	51	55	47	48	10

Die Zusammenstellung ergibt, dass die Temperatur des Gasgemenges beim Eintritt in die Kammer sofort herabsinkt und nach dem hinteren Ende zu stetig abnimmt. Die Unterschiede der Grade am Boden und an der Decke betragen im ersten Viertel der Kammer je nach der Intensität der Reaction 4 bis 10°, im letzten Viertel nur noch 1 bis 2°. Im Horizontalquerschnitt ist am Boden zwischen Vorder- und Hinterende der Kammer die Differenz 6 bis 8°, an der Decke 8 bis 17°. Die Schwankungen innerhalb weniger Stunden, hervorgerufen durch die beim Bearbeiten des Kiesofens eindringende Luft, bestehen bei schwachem Gange nur im vorderen Theile des Systems, bei starkem Betriebe erreichen sie auch das Ende der Kammer (2 bis 4°). Trotz der Wärmezufuhr, welche an der Decke durch die Dampfstrahlen stattfindet, ist die Abkühlung daselbst beträchtlicher als am Boden, wo die Säureschicht, deren Temperatur sich sehr gleichmässig erhält, nur geringe Abkühlung zulässt. Die Temperaturen

der Temperaturen, ein Resultat, welches mit den Analysenbefunden in Einklang steht.

#### Zweikammersystem A.

Die geringe Productionsfähigkeit, welche mit der einkammerigen Anlage erzielt wurde, und die Ergebnisse der Gasanalysen veranlassten, dass man die oben beschriebene Versuchskammer in zwei Kammern zerlegte, und zwar theilte man die Längsrichtung in  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{1}{3}$  ab, dergestalt, dass nun eine grosse Vorkammer und eine kleinere Nachkammer entstand.

Man liess zwischen beiden Kammern einen Gang von 1,9 m Breite, welcher also die Gesamtlänge und damit den Cubikinhalt entsprechend verkleinerte.

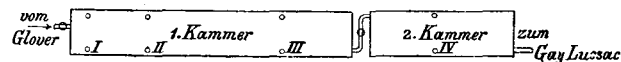


Fig. 4.

Die folgende Figur 4 veranschaulicht das umgeänderte System. Die Grössenverhältnisse betragen:

1. Kammer 1932,5 cbm Inhalt (36,9 m × 6,3 m × 8,3 m)
2. Kammer 968,9 cbm Inhalt (18,5 m × 6,3 m × 8,3 m)

Gesamtraum: 2901,4 cbm Inhalt.

erhöhen sich in der Kammer merklich sowohl mit stärkerem Einsatz von Kies als auch bei erhöhter Speisung mit Salpetergasen. Ebenso macht sich bedeutende Steigerung bemerkbar, wenn im Glover an Stelle von Wasser Kammersäure verdampft wird.

Um die Temperaturverhältnisse auch im Innern der Kammer kennen zu lernen, wurden durch die Stutzen an 4 m langen Stäben Maximumthermometer eingeführt und deren Angaben mit den Notirungen im Innern nahe der Wand verglichen.

Tabelle 19.

Entfernung von der Wand	I	II	III	IV
	unten	unten	unten	unten
0,30 m	53	51	49	45
0,50 m	54,5	51,5	49	45
1,00 m	55	52	49,5	45,5
4,00 m	55,5	52	49,5	45,5

Die Verticalquerschnitte zeigen hiernach eine ausserordentlich grosse Gleichmässigkeit

Mithin besitzt das getheilte System 99,5 cbm Raum weniger als das ungetheilte.

Die Oberfläche der alten Kammer betrug 1779 qm, die der neuen 1829,5 qm, d. i. eine Vermehrung um 50,5 qm oder 2,8 Proc. In der ungetheilten Kammer kamen auf: 1 cbm Inhalt = 0,59 qm Oberfläche. In der getheilten Kammer auf: 1 cbm Inhalt = 0,63 qm Oberfläche.

Die Umänderung des Systems bedeutete also zunächst eine Verminderung des Kammerraums um 3,3 Proc. und eine Vermehrung der Oberfläche um 2,8 Proc. Dass der letztere Umstand, die Vergrösserung der als Anprall- und Abkühlungsfläche wirkenden Bleioberfläche, das ausschlaggebende Moment ist, zeigte alsbald der Betrieb der neuen Kammern.

Während man bei der alten Anlage mit 3000 k Kies und 60 k Salpeter (= 4,4 Proc. Salpeter für 100 Schwefel) am Maximum der Leistungsfähigkeit angelangt war, ver-

mochte man jetzt in der getheilten Anlage 4200 k Kies = 40 Proc. mehr als vorher mit demselben Salpeterverhältniss 4,4 für 100 Schwefel zu arbeiten. Im alten System

entfiel auf 1 cbm Raum = 1 k Kies, im neuen aber 1,44 k Kies.

Die nachstehenden Analysen verfolgen den Verlauf des Processes in dem neuen Betrieb.

Tabelle 20.

	Glover	Erste Kammer						Ver- bindungs- rohr	Zweite Kammer		Abzugs- rohr
		I		II		III			IV		
		unten	oben	unten	oben	unten	oben		unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . . .	5,200	2,073	1,622	1,433	1,609	1,220	0,921	0,684	0,009	0,015	0,005
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,042	0,050	0,068	0,083	0,083	0,090	0,090	0,116	0,099	0,099	0,017
NO . . . .	0,098	0,086	0,080	0,073	0,051	0,061	0,061	0,050	0,060	0,020	0,009
O . . . . .	10,500	8,330	8,172	8,009	8,009	7,916	7,838	7,710	7,598	7,588	7,532
N . . . . .	84,160	89,461	90,058	90,402	90,248	90,713	91,090	91,440	92,234	92,278	92,437

Tr<sub>1</sub>                      Tr<sub>2</sub>                      Tr<sub>3</sub>                      Tr<sub>4</sub>                      Tr<sub>5</sub>  
Bé.                      47°                      47,5°                      48°                      49°                      49°

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 1,6 Th. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,6 NaNO<sub>3</sub>  
Nitrose vom Gay-Lussac: 100                      = 1,8                      = 4,0

Tabelle 21.

	Glover	Erste Kammer						Ver- bindungs- rohr	Zweite Kammer		Abzugs- rohr
		I		II		III			IV		
		unten	oben	unten	oben	unten	oben		unten	oben	
SO <sub>2</sub> . . . .	5,071	1,862	1,536	1,143	1,156	1,010	0,821	0,694	0,001	0	0
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,052	0,050	0,048	0,061	0,064	0,080	0,080	0,101	0,099	0,081	0,015
NO . . . .	0,082	0,060	0,054	0,036	0,040	0,042	0,042	0,036	0,010	0,0009	0
O . . . . .	10,201	8,161	8,161	7,949	7,531	7,500	7,300	7,316	6,998	6,998	6,900
N . . . . .	84,594	89,867	90,201	90,811	91,209	91,368	91,757	91,853	92,892	92,912	93,085

Tr<sub>1</sub>                      Tr<sub>2</sub>                      Tr<sub>3</sub>                      Tr<sub>4</sub>                      Tr<sub>5</sub>  
Bé.                      47°                      47,5°                      48,5°                      50°                      52°

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 1,5 Th. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,4 NaNO<sub>3</sub>  
Nitrose vom Gay-Lussac: 100                      = 1,5                      = 3,4

Bei Betrachtung der Versuche Tabelle 20 und 21 fällt vor Allem in die Augen, dass die Schwefligsäure nach dem Eintritt in die erste Kammer nicht sofort auf das geringe Maass herabsinkt, wie wir es oben bei den entsprechenden Versuchen im Einkammersysteme sahen. Während dort unmittelbar hinter der Einmündungsstelle des Gloverrohrs der Gehalt der Kammergase 0,6 Proc. SO<sub>2</sub> betrug, finden sich im getheilten System 1,5 m von der Vorderwand noch 2 Proc. SO<sub>3</sub>. Am Ende der 1. Kammer treten noch 0,7 Proc. SO<sub>2</sub> in die zweite Kammer über. Auch hier mischen sich die aus dem Verbindungsrohr entströmenden Gase, beiläufig

bis auf 50 bis 60° abgekühlt, rasch mit den verdünnteren Gasen der zweiten Kammer. Bei Versuch 21 ist die Schwefligsäure in der Mitte der zweiten Kammer bereits verschwunden. Der Schwefelsäurebildungsprocess, der im letzten Viertel der ersten Kammer beinahe zur Ruhe gekommen, hat somit nach dem Übertritt in die zweite Kammer aufs Neue begonnen und ist nach einer kurzen Strecke zu Ende geführt. Diese von Lunge und Naëf, Schertel und Sorel bereits nachgewiesenen erhöhten Wirkungen der Systeme mit getheilten Kammern zeigen sich mithin schon bei einer einmaligen Theilung auffällig.

Temperaturen im Zweikammersystem A.

Tabelle 22.

3000 k Kies, 60 k Salpeter. Glover mit Nitrose und Wasser gespeist. Vergleich mit Versuch 15.

	Aussen- luft	Glover	Erste Kammer						Rohr	Zweite K.		Kam- mer- ende
			I		II		III			IV		
			unten	oben	unten	oben	unten	oben		unten	oben	
Mittlere Tages- temperatur . .	15	99	79	84	57,2	75	67	69	65	29	30	28
Überschuss über Aussenluft . .	—	84	64	69	57	60	52	54	50	14	15	13

Obige Analysentabelle 22 ist unter denselben Verhältnissen wie diejenige des Einkammersystems Tabelle 15 entstanden. Der Vergleich ergibt, dass die Abkühlung der ersten Kammer des getheilten Systems viel geringer ist als in dem gleich grossen Raum der ungetheilten Anlage. Wir fanden beispielsweise oben bei III einen Temperaturüberschuss von etwa 32°, in der 1. Kammer unter Tabelle 22 zeigt sich noch ein solcher von 53°. Umgekehrt ist aber die zweite Kammer um etwa 15° weiter abgekühlt als der entsprechende Endraum der ungetheilten. Das Zweikammersystem entlässt also unter sonst gleichen Umständen die Endgase mit viel niedrigerer Temperatur in den Gay-Lussac als der Einkammerbetrieb.

In den folgenden Tabellen 23 bis 25 ist noch das Wachsen der Temperatur mit gesteigerter Pyritladung ausgedrückt.

um darin die Vertheilung der Gase im Vergleich zu dem zuletzt beschriebenen System A mit grosser Vorkammer und kleinerer Nachkammer kennen zu lernen. Die Figur 5 und 6 geben Längsansicht und Vorder-

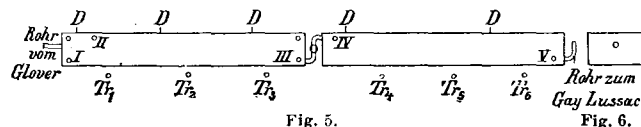


Fig. 5.

ansicht. Die Grössenverhältnisse waren: Gesamtinhalt beider Kammern: 2004 cbm (jede Kammer hatte: 31,5 m Länge, 7,2 m Breite, 4,5 m Höhe), dazu Glover- und Gay-Lussachurm.

Zusammensetzung der Gase.

Die Kiesladung für 24 Stunden betrug: 2400 k; die Salpeterbeschickung: 50 bis 60 k. Diese Einsätze entsprechen den Vergleichs-

Tabelle 23.

3750 k Kies, 84 k Salpeter.

	Aussen- luft	Glover	Erste Kammer						Verbin- dungs- rohr	Zweite K.		Abzugs- rohr
			I		II		III			IV		
			unten	oben	unten	oben	unten	oben		unten	oben	
Mittlere Tempe- ratur . . . . .	10	104	78	84	74	77	68	70	66	24	23	20
Überschuss über Aussenluft . .	—	94	68	74	64	67	58	60	56	14	13	10

Tabelle 24.

4200 k Kies, 84 k Salpeter. Glover: Nitrose und Wasser.

	Aussen- luft	Glover	Erste Kammer						Verbin- dungs- rohr	Zweite K.		Abzugs- rohr
			I		II		III			IV		
			unten	oben	unten	oben	unten	oben		unten	oben	
Mittlere Tempe- ratur . . . . .	12	110	87	91	78	80	72	70	70	44	43	41
Überschuss über Aussenluft . .	—	98	75	79	66	68	60	58	58	32	31	29

Tabelle 25.

Ladung wie in Tabelle 24. Glover: Nitrose und Kammersäure.

	Aussen- luft	Glover	Erste Kammer						Rohr	Zweite K.		Abzugs- rohr
			I		II		III			IV		
			unten	oben	unten	oben	unten	oben		unten	oben	
Mittlere Tempe- ratur . . . . .	15	128	85	89	81	85	72	74	70	43	43	41
Überschuss über die Umgebung	—	113	70	74	66	70	57	59	55	28	28	26

#### Zweikammersystem B.

Die Versuche an dieser Anlage, bei welcher zwei gleich grosse Kammern neben einander angeordnet waren, wurden angestellt,

zahlen: 1 cbm Kammerraum = 1,2 k Kies, 100 Schwefel = 4 bis 4,5 Salpeter. Diese niedrige Leistungsfähigkeit erklärt sich daraus, dass dem System ein Salpetergasauf-

halter von ungenügender Wirkung, nämlich ein mit ungeformten Steinen und Koks ausgesetzter Gay-Lussachthurm angebaut war. Derselbe war 7,5 m hoch, 1 m im Durchmesser; also mit nur 5,8 cbm Inhalt, d. i. 0,28 Proc. vom Kammerraum.

Als man später den Thurm durch einen neuen beträchtlich höheren ersetzte — derselbe war mit säurefesten Cylindern ausgesetzt, 12 m hoch, 2,5 m im Durchmesser = 58,8 cbm Inhalt, d. i. 2,9 Proc. vom Kammerraum — vermochte man 3000 k Kies mit 55 k Salpeter zu brennen.

Das entspricht: Auf 1 cbm Kammerinhalt = 1,5 k Kies, für 100 Schwefel = 4 Salpeter.

An 10 Stellen, in der Figur bezeichnet, wurden gleichzeitig Gasproben entnommen: 1. im Gloverrohr; 2. an der Vorderwand der 1. Kammer, 1 m über dem Boden; 3. ebenso an der Decke; 4. 4,5 m von der Vorderwand an der Decke; 5. und 6. an der Endwand der 1. Kammer unten und oben; 7. im Verbindungsrohr; 8. an der Vorderwand der 2. Kammer oben; 9. an der Endwand der 2. Kammer unten; 10. im Austrittsrohr hinter dem Gay-Lussac.

Tabelle 26.

	Glover	Erste Kammer					Ver- bindungs- rohr	Zweite Kammer		Abzugs- rohr
		I		II	III			IV	V	
		unten	oben	oben	unten	oben		oben	unten	
SO <sub>2</sub> . . .	7,802	3,126	2,732	3,055	1,522	1,281	1,351	0,050	0,032	0,021
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,072	0,068	0,083	0,128	0,131	0,131	0,102	0,108	0,126	0,026
NO . . .	0,036	0,030	0,021	0,021	0,005	0,005	0,002	0	0	0,004
O . . . .	9,044	7,521	7,719	7,606	7,233	7,133	7,010	6,660	6,500	6,002
N . . . .	83,046	89,255	89,445	89,190	91,109	91,450	91,535	93,182	93,342	93,947

Bé.      Tr<sub>1</sub>      Tr<sub>2</sub>      Tr<sub>3</sub>      Tr<sub>4</sub>      Tr<sub>5</sub>      Tr<sub>6</sub>  
          50°      50°      49,5°      49°      48°      49°  
 Nitrose auf dem Glover: 100 G.-Th. = 0,9 Th. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,9 NaNO<sub>3</sub>  
 Nitrose vom Gay-Lussac: 100 - = 0,7 - - = 1,5 -

Versuch 26 und der folgende 27 sind am System während des Betriebes mit dem kleinen Gay-Lussachthurm ausgeführt, 28 da-

gegen nach Anschluss des grossen Thurmes bei einer Mehrladung Kies von 25 Proc.

Tabelle 27.

	Glover	Erste Kammer					Ver- bindungs- rohr	Zweite Kammer		Abzugs- rohr
		I		II	III			IV	V	
		unten	oben	oben	unten	oben		oben	unten	
SO <sub>2</sub> . . .	6,000	1,550	1,756	1,961	0,851	0,652	0,799	0,048	0,028	0,024
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,062	0,087	0,087	0,097	0,102	0,099	0,100	0,077	0,101	0,030
NO . . .	0,044	0,044	0,038	0,040	0,034	0,020	0,010	0,009	0,005	0,013
O . . . .	9,516	8,162	8,200	8,001	7,531	7,210	6,827	6,627	6,438	6,438
N . . . .	89,378	90,157	89,919	89,901	91,482	92,019	92,264	93,239	93,428	93,495

Bé.      Tr<sub>1</sub>      Tr<sub>2</sub>      Tr<sub>3</sub>      Tr<sub>4</sub>      Tr<sub>5</sub>      Tr<sub>6</sub>  
          50,5°      50°      51°      49°      48°      49°

Tabelle 28.

	Glover	Erste Kammer					Ver- bindungs- rohr	Zweite Kammer		Abzugs- rohr
		I		II	III			IV	V	
		unten	oben	oben	unten	oben		oben	unten	
SO <sub>2</sub> . . .	7,106	1,931	1,998	1,642	0,765	0,700	0,809	0,013	0,008	0,007
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	0,088	0,081	0,090	0,078	0,091	0,091	0,112	0,147	0,166	0,007
NO . . .	0,050	0,040	0,039	0,039	0,020	0,020	0,038	0,045	0,045	0,034
O . . . .	9,520	8,000	7,832	7,531	7,200	7,200	6,801	6,800	6,654	6,624
N . . . .	83,236	89,948	90,041	90,710	91,924	91,989	92,240	92,995	93,127	93,328

Bé.      Tr<sub>1</sub>      Tr<sub>2</sub>      Tr<sub>3</sub>      Tr<sub>4</sub>      Tr<sub>5</sub>      Tr<sub>6</sub>  
          50°      50°      49°      48°      48°      48°  
 Nitrose auf dem Glover: 100 G.-Th. = 1,0 Th. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,3 NaNO<sub>3</sub>  
 Nitrose vom Gay-Lussac: 100 - = 1,0 - - = 2,3 -

Temperaturen im Zweikammersystem B.

Tabelle 29.

2400 k Kies, 60 k Salpeter. Glover: Nitrose und Wasser.

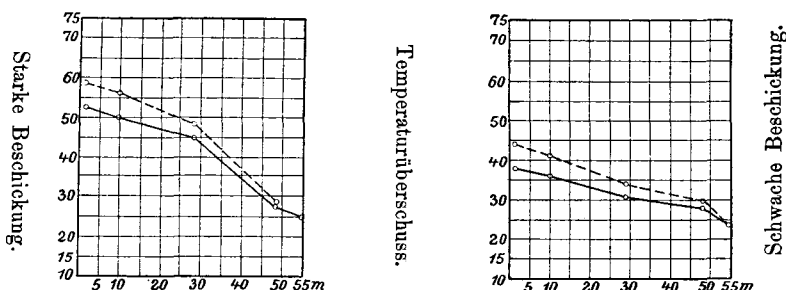
	Glover	I		II	III		Ver- bindungs- rohr	IV	V	Aussen- luft
		unten	oben	oben	unten	oben		oben	unten	
Minimaltemperatur ..	85	63	68	63	54,5	53	52,5	34	20	11
Maximaltemperatur ..	90	70	75,5	68	57,5	56	54	33	25	11
Überschuss über } Aussenluft }	Min.	74	52	57	43,5	42	41,5	23	9	—
	Max.	79	59,0	64,5	46,5	45	43	22	14	—

Tabelle 30.

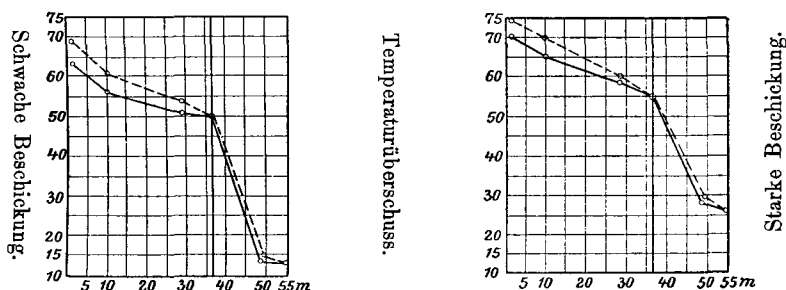
3000 k Kies, 60 k Salpeter. Glover: Nitrose und Kammersäure.

	Glover	I		II	III		Ver- bindungs- rohr	IV	V	Aussen- luft
		unten	oben	oben	unten	oben		oben	unten	
Minimaltemperatur ..	135	74	82	81	68	66	67	56	42	20
Maximaltemperatur ..	142	82	89	88	76	77	74	53	40	20
Überschuss über } Aussenluft }	Min.	115	54	62	48	46	47	36	22	—
	Max.	122	62	69	56	57	54	33	20	—

System A. 1 Kammer.



System A. 2 Kammern.



System B.

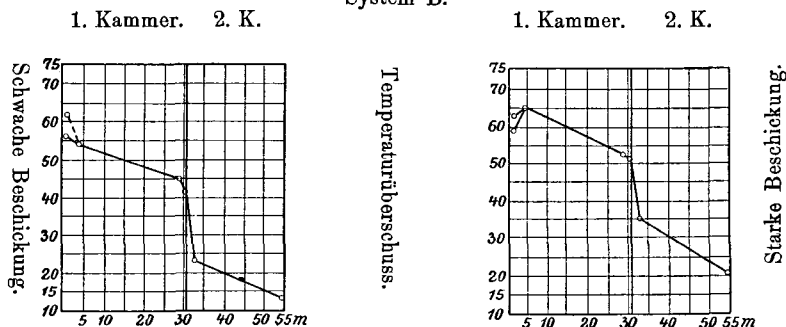


Fig. 7 bis 12.

Vergleicht man die Vertheilung der Gase und der Temperaturen in den beiden Doppelkammerbetrieben A und B, also die einander entsprechenden Analysen Tabelle 20, 21 mit Tabelle 26, 27, 28, ferner Tabelle 22 mit 29 und Tabelle 25 mit 30, so lassen sich erhebliche, charakteristische Unterschiede nicht auffinden.

Die Kammer A ist um 1,8 m höher als B; wie die Versuche bestätigen, ist aber die gleichmässige Zusammensetzung der Verticalquerschnitte in der höheren Kammer A dieselbe wie in B. Die Forderungen vieler Schwefelsäuretechniker, die Kammern möglichst niedrig und langgestreckt zu bauen, sind daher, von diesen Versuchen aus betrachtet, auf ein gewisses Maasse einzuschränken.

Die Verschiedenheiten der Temperaturen in allen Systemen sind durch vorstehende Curven dargestellt (Fig. 7 bis 12).

#### *Prüfung der Gase des Zweikammersystems auf Untersalpetersäure.*

Bei der Prüfung der Endgase im Einkammerbetrieb hatte sich ergeben, dass  $N_2O_4$  niemals auftrat. In gleicher Weise wie oben beschrieben, wurden auch die Gase der 2. Kammer in den getheilten Systemen auf die Gegenwart von  $N_2O_4$  untersucht. In System A liessen sich in der kleineren Nachkammer geringe Mengen  $N_2O_4$  nachweisen, sobald mit einem sehr hohen Salpetersatz und starker Nitrose gearbeitet wurde. Dagegen fehlte in der 2. Kammer von B das  $N_2O_4$  gänzlich, was damit zusammenhängt, dass in diesem System die Endgase immer noch Spuren von  $SO_2$ , welche auf das  $N_2O_4$  reducirend einwirken, vorhanden waren.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: Die Anlage des Einkammersystemes muss, obgleich sie den mehrkammerigen Systemen gegenüber weniger Bleiaufwand erfordert, als eine nicht-ökonomische bezeichnet werden, weil ihre Produktionskraft erheblich geringer ist und ihr Betrieb unregelmässiger verläuft als in Anlagen mit mehreren Kammern. Schon die Theilung einer Kammer in zwei kleinere vermag die Produktionsfähigkeit um etwa 40 Proc. zu erhöhen.

## Versuche zur Darstellung metallischen Chrms aus Chromhexafluorid.

Von

W. P. Evans.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.)

Im Folgenden sind die Resultate einiger vor Kurzem angestellten Versuche bezüglich der Darstellung des metallischen Chrms aus dem Chromhexafluorid,  $CrF_6$ , beschrieben. Das angewandte Fluorid wurde nach der von Maus<sup>1)</sup> verbesserten Unverdorben'schen<sup>2)</sup> Methode durch Destillation eines Gemenges von Bleichromat und Fluorcalcium mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure dargestellt; doch war es nicht rein, sondern immer mit nicht unbedeutenden Mengen von Fluorwasserstoff und freiem Sauerstoff vermischt.

I. Einwirkung von metallischem Natrium auf Chromhexafluorid. A. Bei dem ersten Versuche wurde das im Porzellanrohr befindliche Natrium auf eine Temperatur von ungefähr  $400^{\circ}$  erhitzt und das Fluorid darüber geleitet. Eine heftige Reaction fand sofort statt, und das Rohr wurde hellrothglühend. Bald aber wurde das Einleitungsrohr durch die gebildeten Substanzen verstopft. Beim Öffnen nach dem Erkalten war scheinbar nur eine dunkelgraue Masse vorhanden. Sie enthielt aber einen Kern von metallischem Natrium. Das gepulverte Product liess unter dem Mikroskop kein Chrom wahrnehmen, doch war etwas Fluorid reducirt worden, denn als das Pulver nach längerem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des Natriums mit Salzsäure behandelt wurde, gab es zum Theil die charakteristische grüne Lösung von Chromchlorid. Der unlösliche Rückstand enthielt auch Chrom als Chromsilicium.

B. Um das Chrom möglichst frei von Silicium zu erhalten, wurde der Versuch in einem eisernen Apparat ausgeführt, der gestattete, Natriumdämpfe bei einer Temperatur von  $900^{\circ}$  bis  $1000^{\circ}$  mit dem Fluorid zusammenzubringen. Die Versuche wurden mit 40 bis 70 g Natrium angestellt, mussten aber meistens unterbrochen werden, weil sich eine der beiden Einleitungsrohren verstopfte.

<sup>1)</sup> Annalen d. Physik u. Chemie (Pogg. Forts.) 1827 XI S. 83.

<sup>2)</sup> Trommsd. N. Journ. Pharm. 1824 IX S. 22. v. Fehling, Neues Handwörterbuch d. Chemie 1875 II S. 664.