

2. Durch Chlorbaryum, in noch höherem Grade aber durch Schwefelsäure, wird das Lösungsvermögen der 10 proc. Salpetersäure erheblich vermindert, und zwar in mit der Menge des Chlorbaryums wie der Schwefelsäure steigendem Maasse, so zwar, dass aus 100 cc, welche 0,25 mg schwefelsauren Baryt enthielten, dieser durch 30 cc verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden wurde, entsprechend dem etwaigen Verhältnisse 1 : 400000 Theilen, während derselbe durch 30 cc Chlorbaryumlösung erst in einer Lösung ausgeschieden wurde, welche in 100 cc 3 mg enthielt, entsprechend dem etwaigen Verhältnisse 1 : 33000 Theilen.
3. Es kann daher aus einer 10 proc. Salpetersäure Baryt durch relativ viel Schwefelsäure noch so gut wie vollständig, Schwefelsäure durch relativ viel Chlorbaryum aber weit weniger vollständig ausgefällt werden.

Aus Versuchsreihe 6.

1. Das Lösungsvermögen 7 bis 8 proc. Salzsäure für schwefelsauren Baryt ist etwa gleich dem, welches bei der 7 bis 8 proc. Salpetersäure beobachtet wurde, entspricht somit auch dem etwaigen Verhältnisse 1 : 7300.
2. Bei Gegenwart von Chlorbaryum wie von Schwefelsäure ist das Lösungsvermögen der 10 proc. Salzsäure für schwefelsauren Baryt etwas geringer als das der 10 proc. Salpetersäure, denn in 100 cc der 2 mg schwefelsauren Baryt enthaltenden Salzsäure entstand durch 30 cc Chlorbaryumlösung schon eine geringe Ausscheidung, während dies bei der Salpetersäure erst bei einem Gehalte von 3 mg der Fall war, — auch bewirkten in 100 cc der 0,25 mg schwefelsauren Baryt enthaltenden Salzsäure schon 4 cc Schwefelsäure nach 12 Stunden eine ganz geringe Ausscheidung, während dies bei 10 proc. Salpetersäure selbst dann noch nicht der Fall war, wenn dieselbe in 100 cc 0,5 mg schwefelsauren Baryt enthielt.
3. Wie bei der Salpetersäure gilt auch bei der Salzsäure der Satz, dass deren Lösungsvermögen für schwefelsauren Baryt durch Chlorbaryum wie Schwefelsäure in um so höherem Grade vermindert wird, je grösser die Menge der letzteren ist.
4. Auch aus 10 proc. Salzsäure lässt sich, ebenso wie aus gleich starker Salpetersäure, Baryt durch überschüssige Schwefelsäure fast vollständig ausfällen, während bei der Ausfällung von Schwefelsäure aus einer solchen Salzsäure durch überschüssiges Chlorbaryum mit der Thatsache zu rechnen ist, dass in 100 cc Filtrat etwa 1 mg schwefelsaurer Baryt gelöst bleibt (aus den Versuchen 2 bis 3 berechnet).

## Zur Concentration der Schwefelsäure.

Von

Eduard Loew.

Die zur Zeit angewandten Verfahren zur Concentration der Schwefelsäure von etwa 60° Bé. auf etwa 66° Bé. lassen sich in drei Gruppen zwingen.

1. Es erfolgt die Concentration durch eine Destillation, die dann als beendet angesehen und abgebrochen wird, wenn die Destillatrückstandsäure die gewünschte Stärke besitzt.

2. Es erfolgt die Concentration durch Behandeln mit Luft bei einer Temperatur, bei welcher die Säure eine einigermaassen erhebliche Dampfspannung hat.

3. Es erfolgt die Concentration durch Auskristallisiren von Monohydrat aus hochprozentiger Säure.

Die Concentration der Schwefelsäure durch Destillation beruht darauf, dass dem Dampfe der siedenden Säure eine wesentlich andere Zusammensetzung zukommt als der Säure selbst, so lange die letztere noch unter 98½ Proc. Monohydrat enthält. Nur beim Siedepunkt erfolgt die Concentration. Ist hier die Wärmezufuhr nicht grösser als der Wärmeverlust durch Ausstrahlung und Leitung, so findet keine Veränderung des bestehenden Zustandes statt. Nur durch fortgesetzte Zufuhr eines Wärmeüberschusses erfolgt stets neue Verdampfung und damit Concentration.

Die Zahl der speciellen Vorschläge zur praktischen Ausführung der Destillationsmethode ist gross, und manigfach ist die Construction der in der Praxis angewandten Apparatur. Man concentrirt in Schalen und Kesseln aus Platin bez. Platingold, in Eisen-, Glas- und Porzellangefässen. Besonderer Beliebtheit erfreut sich indessen weder Glas noch Porzellan, und sind die Platinapparate jedenfalls zur Zeit die meistgebrauchte Apparatur zur Concentration der Schwefelsäure. Die Concentrationsarbeit kann continuirlich oder intermittirend sein. Intermittirende Concentration ist da rationell, wo höchstprozentige Säure verlangt wird; durch intermittirenden Betrieb gelingt es, auch bei Verwendung von nur einem Platinkeessel Säure von jeder Concentration bis 98 Proc. Monohydrat darzustellen. Dabei wird für gleiche Quantitäten concentrirter Säure weniger Destillatsäure und im Durchschnitt von geringerer Stärke erhalten als beim continuirlichen Betriebe. Heute ist man indessen wohl in den meisten Fabriken zum continuirlichen Betrieb übergegangen und wendet, wo hochprozentige Säure verlangt wird, zwei oder drei hintereinander geschaltete Platinkeessel

bez. Schalen an. Denn der continuirliche Betrieb hat gegenüber dem intermittirenden seine unverkennbaren Vorzüge: grössere Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit und Einfachheit im Betriebe. Mit der Einführung des continuirlichen Betriebs änderte sich auch die Construction der Platin-Kessel. Die continuirliche Speisung verlangt eine rasch fliessende Bewegung der Säure im Kessel von der Eintrittsstelle nach der Ausflussöffnung hin, damit ein Vermischen der einfließenden schwachen Säure mit der bereits concentrirten möglichst unterbleibt. Dann wird an jeder folgenden Stelle des Kesselbodens eine höher concentrirte Säure sich befinden, also eine fractionirte Concentration statthaben. Man construirte die Kessel langgestreckt und mit geringem Fassungsraum für Schwefelsäure, ohne allerdings der oben gestellten Forderung in vollendet Weise zu entsprechen. Werden Kessel mit gleich grossen Bodenflächen mit den gleichen Quantitäten Säure in der Zeiteinheit gespeist, so ist die durchschnittliche Geschwindigkeit, mit der sich die Säure in den Kesseln bewegt, proportional dem Säurequerschnitt. Der Säurequerschnitt aber ist bestimmt durch Kesselbreite und Höhe der Säureschicht. Sind beide Grössen möglichst klein, so wird die Geschwindigkeit der Säure die möglichst grösste sein. Ein Kessel nach Delplace ohne Scheidewände war 1,4 m lang und 0,5 m breit, die Bodenfläche betrug 0,646 qm. Im Betriebe besass er ein Fassungsvermögen für Säure von etwa 40 l. Das Speisequantum betrug in 24 Stunden: 5770 l. Selbst angenommen, dass dieses Quantum den Kessel unvermindert passirt, ist die mittlere Geschwindigkeit der Säure nur eine sehr geringe. Eine Füllung bez. Erneuerung der Füllung des Kessels erfolgt je nach 599 Secunden. Da hierbei die Säure einen Weg von 1,4 m zurücklegt, beträgt die mittlere Geschwindigkeit = 0,0023 m. Bei dieser minimalen Geschwindigkeit der Säure selbst in einem Kessel von 1,4 m Länge findet eine recht weitgehende Mischung der einfließenden Säure mit der bereits concentrirten statt, ein Vorgang, der durch das lebhafte Sieden der Säure energisch unterstützt wird. Bei runden Schalen (wie sie für den Platinverbrauch am günstigsten sind) mit grossem Fassungsvermögen für Säure wird diese Mischung fast eine vollkommene sein, so dass man sich den Concentrationsvorgang in denselben mit einiger Berechtigung so vorstellen darf: Es befindet sich in der Schale siedende Säure von z. B. 93 Proc. Monohydrat; die Wärmezufuhr ist stets so gross, dass trotz Zufuhr von nur 78 proc. Säure die höhere Concentration er-

halten bleibt; indem eben in jedem Moment so viel höherprozentige Säure entsteht, dass durch Mischung mit der im gleichen Zeitraum zugeführten 78 proc. Säure die Säure 93 proc. bleibt. Wie unrationell es aber ist, 93 proc. Säure gewissermaassen dadurch zu erhalten, dass man dieselbe höher zu concentriren sucht, dabei aber dieselbe fortgesetzt mit 78 proc. Säure mischt, auf dass die höhere Concentration nicht eintreten kann, liegt auf der Hand. Je hochprozentigere Säure dargestellt werden soll, desto ungünstiger wird die Arbeit werden; höchsteconcentrirté Säure mit 98 Proc. Monohydrat ist nach dieser Methode überhaupt nicht darstellbar. Bei dem bereits erwähnten Kessel nach Delplace zeigte die Destillatsäure beim Einlauf 242°, beim Auslauf 262°; die producirete Säure enthielt 92,5 Proc. Daraus darf man auch bei den langgestreckten Kesseln auf eine ziemlich weitgehende Vermischung der Säure im Kessel schliessen. Diesem der Concentrationsarbeit so ungünstigen Umstand begegnete man in erfolgreicher Weise durch Anwendung von Scheidewänden im Kessel.

Desmoutis wendet concentrische Ringe an und erreichte damit bestens den gesuchten Zweck; frei eingesetzte Querwände sind weniger wirkungsvoll. Am vollendetsten kam der Forderung nach fractionirter Arbeit bei continuirlicher Speisung der Cascadenkessel von Siebert nach, allerdings mit dem Erfolge, dass der an einzelnen Stellen nicht von Säure bedeckte Boden durchbrannte. Auch die concentrischen Scheidewände bedürfen nach Lunge und Jurisch öfterer Reparatur. Der bedeutende Vortheil der Scheidewände ist jedem Praktiker bekannt: die Leistung des Kessels steigt, und trotz vergrösserer Production wird weniger Destillatsäure und im Durchschnitt von geringerer Stärke erhalten. Scheurer-Kestner macht Mittheilung über die Wirkung der Scheidewände bei einem Desmoutisapparat (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1892, 321, siehe auch Lunge S. 644); direct vergleichbar sind indessen die gegebenen Werthe nicht, da sich ergibt, dass die Speisung in einem Fall mit Säure von 60° Bé., im anderen dagegen nur mit solcher von 57° Bé. erfolgt ist<sup>1)</sup>. Die Wirkung der Scheidewände ist also noch günstiger, als die dort gegebenen Werthe erkennen lassen. Es ist durch Rechnung leicht zu beweisen, dass es ein bedeutender Vortheil ist, die Destillatsäure möglichst schwach zu erhalten. Denn vermögen drei verschiedene Kesselsysteme 7000 k Säure von 78 Proc.

<sup>1)</sup> Die betr. Mittheilung enthält indessen eine irrtümliche Angabe: 2160 k Säure von 36° Bé. bez. 11° Bé. enthalten 926 bez. 259 k Monohydrat.

Monohydrat auf Säure von 92,5 Proc. zu verarbeiten und ergeben dabei Destillatsäuren von  $10^{\circ}$  Bé.,  $19,8^{\circ}$  Bé. und  $36,2^{\circ}$  B., so produciren dieselben:

I = 5756 k	Säure von 92,5 Proc. und	1244 k	Destillat von $10^{\circ}$ Bé. (10,9 Proc.)
II = 5560 k	- - - - -	1440 k	$19,8^{\circ}$ Bé. (22,2)
III = 4911 k	- - - - -	2059 k	$36,2^{\circ}$ Bé. (43,2)

Jenach ihrer Anlage besitzen aber Scheide-wände die Wirkung, dass die Destillatsäure mehr oder weniger schwächer erhalten wird. Ohne weitere Berechnung ersieht man ferner, dass trotz geringerer Production bei Kessel II und III ein grösserer Wärmebedarf nöthig sein wird als bei Kessel I. Der Prentice-Apparat mit gewelltem Boden besitzt gegenüber einem anderen Kesselsystem mit gleich grosser ebener Heizfläche den Vorzug einer nicht unbeträchtlichen Platinersparniss, dann aber wirkt der gewellte Boden analog den frei eingesetzten Scheidewänden.

Die Momente, durch welche es möglich ist, bei continuirlichem Betrieb die Vortheile der intermittirenden Arbeit zu erlangen, sind langgestreckte Kessel mit Scheidewänden, welche ein Mischen der Säure während der Concentration möglichst verhindern sollen. Völlig wird sich das aber auch bei der besten Einrichtung nicht erreichen lassen. An der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit sind indessen die Platinapparate noch nicht angekommen; das zeigt der Siebert'sche Caskadenapparat, der alle Vorzüge der intermittirenden und continuirlichen Arbeit in sich vereinigt; leider scheinen seine Constructionsmängel unüberwindbar zu sein.

Dass durch heisse Luft eine Concentration der Schwefelsäure erfolgen kann, ist bekannt. Ist es möglich, diesen Process so zu führen, dass einerseits nur von Wasserdämpfen gesättigte Luft entweicht, andererseits die heisse concentrirte Säure abfliest, dann ist diese Methode offenbar die rationellste und gestattet eine Wärmeausnutzung wie keine andere. Es ist dabei absolut nicht nothwendig, beim Siedepunkt der Säure zu arbeiten, wie bei der Destillationsmethode. Mit absolut trockener Luft kann auch bei niedriger Temperatur eine Concentration erreicht werden, so lange überhaupt die Säure bei der Operationstemperatur eine über Null liegende Spannung besitzt. Rationell ist dies aber nicht. Man wird möglichst nahe dem Siedepunkt der Säure operiren, da die Dampfspannung der Säure mit der Annäherung an die Siedepunktstemperatur in scharf ansteigender Curve wächst. Die Intensität der Concentrationsarbeit ist direct bestimmt durch die Differenz der absoluten und maximalen Dampfspannung der Luft einer-

seits und der Dampfspannung der Säure andererseits. Die Concentrationsarbeit ist bestimmt durch

1. die Grösse der Heizfläche,

I = 5756 k	Säure von 92,5 Proc. und	1244 k	Destillat von $10^{\circ}$ Bé. (10,9 Proc.)
II = 5560 k	- - - - -	1440 k	$19,8^{\circ}$ Bé. (22,2)
III = 4911 k	- - - - -	2059 k	$36,2^{\circ}$ Bé. (43,2)

2. die Quantität, Temperatur und Trockenheit der Luft,

3. den Strahlungs- und Leitungsverlust.

Ich mache zur Berechnung der Concentrationsarbeit nach dieser Methode folgende Annahmen:

1. die zu concentrirende Säure besitzt die Temperatur  $20^{\circ}$  und enthält 64,5 Proc. Monohydrat.

2. Der Concentrationsprocess wird so geleitet, dass einerseits die mit Wasserdampf völlig gesättigte Luft bei  $80^{\circ}$  und 760 mm Spannung entweicht, andererseits die producirete 95,6 proc. Säure bei ihrem Siedepunkt abfliest.

3. Die Luft besitzt vor der Erhitzung  $20^{\circ}$  bei 760 mm Spannung.

4. Jeder Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung ist ausgeschlossen.

Dann ist es möglich, die Wärmemenge zu berechnen, welche zur Darstellung von 100 k Säure von 95,6 Proc. Monohydratgehalt aus Säure von 64,5 Proc. nothwendig ist. Denn vernichtet man die Concentrationsarbeit: 1. kühlte die entweichende Luft auf  $20^{\circ}$  ab; 2. verdichtet allen Wasserdampf zu Wasser von  $20^{\circ}$ ; 3. kühlte die concentrirte Säure von ihrem Siedepunkt auf  $20^{\circ}$  ab; 4. mischt darauf das Wasser und die concentrirte Säure und kühlte das erhaltene Gemisch (64,5 proc.) wieder auf  $20^{\circ}$  ab, so ist die bei diesen Vorgängen auftretende Wärmemenge gleich der Concentrationsarbeit. Die unter der obigen Annahme theoretisch nothwendige Luftmenge ist durch Rechnung bestimmbar. Die Luft entweicht bei  $80^{\circ}$  und 760 mm Spannung völlig mit Wasserdampf gesättigt. Wasserdampf von  $80^{\circ}$  besitzt die Spannung 354,6 mm und die Dichte 0,00029088. Der Luft selbst kommt eine Spannung zu von  $760 - 354,6 = 405,4$  mm; ihre Dichte ist

$$\frac{405,4}{773 \times 760 (1 + 0,00366 \times 80)} = 0,0005338.$$

1 cbm der Endgase setzt sich darum zusammen aus 290,88 g Wasser und 533,8 g Luft. Jedes Gramm zu verdampfende Wasser erfordert darum 1,835 g Luft. Schwefelsäure von 64,5 Proc. entspricht der Formel  $H_2SO_4 + 3H_2O$ , Molekulargewicht 152; Schwefelsäure von 95,6 Proc. hat die Formel  $H_2SO_4 + \frac{1}{4}H_2O$ , Molekulargewicht 102,5.

Um 152 g Schwefelsäure von 64,5 Proc. auf 95,6 Proc. zu concentriren, ist folgende Wärmemenge nöthig:

1.  $49,5 \times 1,835$  g Luft von  $20^{\circ}$  auf  $80^{\circ}$ , zu erwärmen;  $90,86 \times 60 \times 0,2389 = \dots \dots \dots 1\,302$  cal.
2. 49,5 g Wasser von  $20^{\circ}$  in Dampf von  $80^{\circ}$ ;  $(49,5 \times 60) + (607 - 0,708 \times 80) \times 49,5 = 30\,215$
3. 102,5 g Schwefelsäure (95,6 Proc.) von  $20^{\circ}$  auf 299 zu bringen;  $102,5 \times 279 \times 0,331 = 9\,466$
4. Mischungswärme von  $\frac{2}{3}/4$  H<sub>2</sub>O und (H<sub>2</sub>S O<sub>4</sub> +  $\frac{1}{4}$  H<sub>2</sub>O) =  $\dots \dots \dots \dots \dots 9\,800$

Summa 50 783 cal.

100 k Säure erfordern darnach 49 500 Cal.

Wird der Concentrationsprocess so geleitet, dass unter sonst gleichen Annahmen wie oben, die Endgase das eine Mal bei  $50^{\circ}$ , das andere Mal bei  $90^{\circ}$  entweichen, so sind im ersten Fall 51 800 Cal., im zweiten 48 900 Cal. erforderlich zur Darstellung von 100 k der concentrirten Säure. Enthalten die Endgase Kohlensäure — sind es also die Rauchgase einer Feuerung —, so erfahren die erhaltenen Werthe nur eine sehr geringe Änderung. Unter der Annahme, dass Kohlenstoff zur Verbrennung gelangt und derselbe pro Gramm 8080 cal. entwickelt, berechnet sich dann bei Endgasen von  $80^{\circ}$  und 760 mm Spannung ein Kohlenstoffverbrauch von 6,12 k für die Darstellung von 100 k der 95,6 proc. Säure. Die Zusammensetzung eines Cubikmeters der Endgase ist dann 290,88 g Wasser, 132 g Kohlensäure, 447 g Luft, d. h. die Endgase sind völlig mit Wasserdampf gesättigt und enthalten getrocknet 16,1 Volumprocente Kohlensäure. Wird ein Brennstoff angewandt, der neben andern Verbrennungsproducten auch Wasser liefert, so ist dies natürlich für den Wärmebedarf ungünstig.

Es ist theoretisch selbstverständlich ganz gleichgültig, ob die nach den obigen Ausführungen zur Concentration erforderliche Wärmemenge durch die Luft oder durch die Schwefelsäure dem Process zugeführt wird. Bei der Concentration in Bleipfannen mit Unterfeuer erhitzt man die Schwefelsäure auf 130 bis  $150^{\circ}$  und überlässt es der Luft, sich über der Säure zu erwärmen und mit Wasserdämpfen zu beladen. Bei dieser Art der Concentration ist es allerdings nicht möglich, dass die Luft mit Wasserdämpfen gesättigt entweicht. Günstigsten Falls enthält die Luft soviel Wasserdampf, dass die Spannung der Luft für Wasserdampf und die Dampfspannung der heissen wässrigen Schwefelsäure einander gleich sind. Man überschreitet bei der Concentration in Bleipfannen nicht gerne  $140^{\circ}$ , bei dieser Temperatur ist aber die Tension einer Säure von  $60^{\circ}$  Bé. noch nicht sehr erheblich. Dass die Arbeit der Bleipfannen weit energischer vor sich geht, wenn dieselben überdacht werden und diese Dächer Abzugsrohre erhalten, welche gestatten, die Luft mit Tem-

peraturen von 80 bis  $90^{\circ}$  entweichen zu lassen, ist nach obigen Ausführungen zu erwarten. Lässt man die hoch erhitzte Luft

der zu concentrirenden Säure entgegenströmen, wie solches bei dem Apparat von L. Kessler geschieht, so ist es wohl möglich, dass die entweichende Luft eine höhere Dampfspannung besitzt als die zu concentrirende Schwefelsäure, mit der die Luft zuletzt in Berührung war. Doch von einer völligen Sättigung mit Wasserdampf kann auch bei dieser Concentrationsart keine Rede sein. Es wird darum stets erforderlich sein, mit einem bedeutend grösseren Luftquantum zu arbeiten als dem theoretisch nothwendigen. Aber selbst bei dem mehrfachen Luftüberschuss ist die Wärmeausnutzung nach dieser Methode noch eine gute; die Anlagenkosten sind gering, die Leistungsfähigkeit bedeutend, der Betrieb einfach; die Darstellung jeder Stärke bis 98 Proc. Monohydrat ist möglich; auch die unreinste Säure lässt sich verarbeiten.

Die Gewinnung von Monohydrat nach Lunge's Gefriermethode ist ausführlich im Handbuch von Lunge beschrieben. Andere Concentrationsmethoden werden z. Z. technisch nicht angewandt.

### Elektrochemie.

**Elektrischer Schmelzofen.** Nach W. Rathenau (D.R.P. No. 86 226) wird die Elektrodenkohle von einem Trichter aus Kohle u. dgl. umgeben und dieser Trichter so bemessen, dass nahezu der ganze Ofenschacht von demselben ausgefüllt wird, so dass nur an den Rändern schmale Fugen offen bleiben. Durch diese Fugen kann alsdann die Stichflamme entweichen. Den grössten Theil ihres Weges legt die Flamme zwischen den Trichterwänden und den Ofenwänden zurück, sie berührt dabei nicht das Rohmaterial selbst und ist daher auch nicht im Stande, grössere Mengen desselben in's Freie zu führen. Der Trichter selbst wird hoch mit Rohstoff angehäuft, so dass die Elektrode darin luftdicht eingebettet ist. Höhlung und Öffnung des Trichters lassen sich so bemessen, dass das Material durch eigenen Druck in dem Maasse nachsinkt, wie dasselbe unten im Ofen niederschmilzt.