

### Zur Reform des Bleikammerprocesses.

Von Dr. Th. Meyer.<sup>1)</sup>

Es giebt wohl kaum etwas Interessanteres auf dem Gebiete der Industrie, als der Daseinskampf des Alten gegen das Neue, eingearbeiteter Fabrikationsmethoden gegen den übermächtigen Andrang moderner, auf die Fortschritte der Wissenschaft gestützter Prozesse. Bekanntlich ist zur Zeit die Schwefelsäurefabrikation der Schauplatz eines solchen fesselnden Schauspiels, und die chemische Welt verfolgt dasselbe mit gespannter Erwartung. Die älteste und wichtigste aller chemischen Grossfabrikationen, der mächtig entwickelte, von allen Umwandlungsbestrebungen bisher nur wenig berührte Bleikammerprocess, wird aufs Ernstlichste bedroht von einem jugendfrischen Gegner, dem Contactprocess, welcher ausgerüstet ist mit den modernsten Waffen, die ihm die physikalische Chemie geliefert hat. Noch hat er nicht viel Terrain abgewonnen, kaum erst die Fabrikation der hochconcentrirten Säure, sein Streben aber geht weiter.

Wer im Kampfe bestehen will, muss vom Gegner zu lernen suchen. Warum thut dies der Bleikammerprocess nicht? Warum wehrt er sich nicht mit denselben Waffen, denen der Gegner seine Erfolge verdankt?

Es ist seit der Veröffentlichung der Patentschriften der Badischen Anilin- und Soda-fabrik und der Höchster Farbwerke allgemein bekannt, dass das Hauptprincip, durch dessen Beobachtung der Contactprocess lebensfähig wurde, die Innehaltung einer bestimmten Temperatur ist. Nachdem man diesem Gesichtspunkte entsprechende Apparate construirt hatte, die gestatten, durch zweckmässige Vorwärmung der Reactionsgase und Ableitung der überschüssigen Reactionswärme den Process möglichst isotherm zu führen, war derselbe technisch durchführbar und rentabel geworden. Jeder Reaction entspricht ja eine bestimmte Temperatur, bei welcher ihr Verlauf am günstigsten, ihre Geschwindigkeit am grössten ist. Für den Process  $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$  mittels Platinkatalyse ist dieselbe genau bestimmt, für den viel älteren Bleikammerprocess  $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ,

— von der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure gemäss der Lunge'schen Theorie darf hier wohl abgesehen und die Salpetersäure schlechtweg als eine Art Katalysator betrachtet werden — ist sie es zur Zeit noch nicht. Ihre Ermittlung wird erschwert durch die gewaltige Bildungswärme der Kammersäure; bei Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Reactionsgeschwindigkeit muss dieselbe natürlich unmittelbar im Entstehen abgeleitet werden, die Kühlvorrichtung muss so kräftig wirken, als die Reaction nur eben erlaubt, ohne dass die Temperatur der reagirenden Massen unter die Untersuchungstemperatur sinkt.

Eine solche isotherme Führung des Processes bei der für die Schwefelsäurebildung günstigsten Temperatur muss aber ganz unzweifelhaft auch für die Fabrikation im Grossen, in Bleikammern, von allergrösstem Vortheil sein, ihre Verwirklichung führt zu dem Kühlintensivbetrieb. Hierin ist meiner vollen Überzeugung nach das Ideal zu erblicken, dem mit Eifer zugestrebt werden muss, wenn der Bleikammerprocess lebensfähig bleiben soll. Man wird dabei dann wahrscheinlich finden, dass die günstigste Temperatur etwas höher liegt, als nach den bisherigen Betriebserfahrungen der Fall schien (ca. 60° C.), weil dabei die auftretende bedeutende Reactionswärme schon so zu sagen im Molecül sofort den Process wieder hemmte.

Diesen Überlegungen zufolge würde also die Reactionsgeschwindigkeit in der Bleikammer, unter übrigens gleich günstigen Bedingungen, der Wärmeentziehung (Kühleffect) proportional sein, solange der günstigste Temperaturgrad nicht unterschritten ist.

Man hat schon länger, wie Lunge auch in seinem Handbuche ausführt, der Abkühlung eine günstige Wirkung im Kammerprocess zugeschrieben; man weiss recht gut, dass man im Winter vortheilhafter arbeitet als im Sommer, dass Kühltürme, lange Rohrleitungen, kleinere Kammern die Schwefelsäurebildung befördern. Das Alles aber sind nicht annähernd zureichende Mittel, wenn man einmal den eben genannten Satz als richtig anerkennt.

Über seine Erprobung in der Praxis kann ich heute noch nicht viel, aber doch etwas

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten im Bezirksverein Frankfurt a. M. am 26. October 1901.

Beweismaterial beibringen: Ich hatte die erste von 3 Tangentialkammern<sup>2)</sup> mit einer Wasserkühleinrichtung ausgerüstet, mittels deren in 24 Stunden im Mittel 300 000 Cal. entzogen wurden. Eine Erniedrigung der Kammertemperatur war aber, wie erwartet, nicht die Folge dieser Wärmeentziehung: soweit erkennbar, blieb vielmehr die Temperatur in der Kammer constant, nämlich zwischen 80—90°, dagegen konnte eine vergrösserte Leistung der Kammer festgestellt werden, und zwar betrug dieselbe im Mittel eines Monats (verglichen mit dem vorangegangenen Monat, in dem die Kühlung ausser Function war) 15 Proc. der bisherigen Production der Kammer (4904 kg 50°ige Säure gegen 4269 kg, auf gleiche Kiesverarbeitung bezogen). Die gesammte Wärmeentwicklung in der betreffenden Kammer pro 24 Stunden berechnet sich nun, wie in der citirten Abhandlung ausgeführt ist, zu 2 420 000 Cal. 15 Proc. davon macht also 363 000 Cal. aus, d. h. einen Betrag, der dem entzogenen recht nahe kommt. In diesem Falle wurde also wirklich eine der entzogenen Wärme annähernd proportionale Menge Schwefelsäure neu gebildet. Der Erfolg konnte natürlich nicht gross sein, da der Wärmeentzug auch nicht bedeutend war. Der Verbrauch an Kühlwasser betrug 8—9 cbm in 24 Stunden, die von demselben bespülte Fläche im Innern der Kammer machte ca. 4 Proc. der von Luft bespülten Fläche (Decke + Wandung) aus. In einigen Wochen wird ein neues von H. H. Niedenführ gebautes Tangentialsystem in Betrieb kommen, bei dessen erster Kammer sich die wasserbespülte zur luftbespülten Fläche wie 14 : 100 verhält. Wir haben dann also weitere interessante Resultate über den Effect der künstlichen Kühlung zu erwarten. Fallen dieselben wieder günstig aus, so wird man unbedenklich schrittweise weiter gehen: solange sich der Kühleffect nicht durch Fallen des Kammerthermometers unter das Temperaturoptimum bemerkbar macht, so lange ist seine Wirkung nothwendig vermehrte Schwefelsäurebildung, d. h. die entzogene Wärme wird unmittelbar ersetzt durch die Reactionswärme einer äquivalenten Menge neu gebildeter Schwefelsäure, ein drittes giebt es nicht!

Die Bildungswärme der Kammersäure aus SO<sub>2</sub>, O und H<sub>2</sub>O-Dampf ist natürlich bedeutend grösser, als die des Schwefelsäureanhydrids aus SO<sub>2</sub> und O; mit Kühlung durch Luft ist da nicht viel zu erreichen;

Eis und künstliche Kälte stellen sich im Verhältniss zu dem niedrigen Preis des Erzeugnisses zu theuer; man wird daher mit Kühlwasser zu operiren haben, wie es in dem besprochenen Falle bereits geschehen ist. Die Einrichtung ist in der erwähnten Veröffentlichung beschrieben; sie ist verhältnissmässig einfach und billig. Auch widerstehen die bleiernen Kühlröhren dem Angriff der Kammergase ausgezeichnet, wie eine kürzlich vorgenommene Untersuchung einer Anzahl von Röhren, die  $\frac{5}{4}$  Jahre ununterbrochen in Function gewesen waren, bewiesen hat. Auch die Betriebskosten, die ja lediglich das Wasserpumpen zum Gegenstand haben, sind unerheblich; wo für das resultirende heisse Wasser Verwendung ist, reduciren sie sich sogar auf oder unter 0; jedenfalls wird ein Theil allemal als Kesselspeisewasser rationelle Verwerthung finden, wie dies auch in dem besprochenen Falle in der Harburger Fabrik der Fall war. Auch die Gravitationsenergie des in etwa 15 m Höhe ablaufenden Wassers könnte vielleicht ausgenutzt werden.

Die bisherigen Erörterungen beruhten auf thermochemischer Grundlage. Es giebt aber noch andere Lehren der physikalischen Chemie, welche Material zur Beurtheilung der rationellsten Führung des Bleikammerprocesses zu liefern vermögen. Da ist vor Allem das Gesetz der chemischen Massenwirkung, welches, wie wir sehen werden, für den Contactprocess gleichfalls schon befruchtend gewirkt hat. Wenn wir die Menge der an der Reaction beteiligten Agentien ausdrücken als Mole, d. h. als Grammolekel im cbm, — „active Massen“ —, so besagt das Massenwirkungsgesetz, dass das Product der Sauerstoffmole mit dem Quadrat der Schwefligsäuremole und dem Quadrat der Wasserdampfmole, dividirt durch das Quadrat der Schwefelsäuremole, für eine bestimmte Temperatur constant ist, also

$$\frac{\text{SO}_2\text{-Mole}^2 \cdot \text{O-Mole} \cdot \text{H}_2\text{O-Mole}^2}{\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Mole}^2} = k.$$

Es rechnen hierbei aber nur die wirklich in Action stehenden, also dampfförmigen Stoffe, nicht also bereits condensirte flüssige Schwefelsäure.

Es sei z. B. der Gehalt der Gase beim Eintritt in die erste Kammer

bei 15° C. 200 g SO<sub>2</sub> im cbm (7 Vol.-Proc.), 254 g H<sub>2</sub>O im cbm, 230 g O im cbm (8 Vol.-Proc.) =  
bei 90° C. 150 g SO<sub>2</sub> im cbm (7 Vol.-Proc.), 191 g H<sub>2</sub>O im cbm, 173 g O im cbm (8 Vol.-Proc.) =  
bei 90° C. 2,34 Mol. SO<sub>2</sub>, 10,6 Mol. H<sub>2</sub>O, 5,4 Mol. O.

Angenommen nun, dass bei dieser Temperatur von 90° C. in der ersten Kammer der Gleichgewichtszustand erreicht ist bei

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 739.

Umsetzung von 40 Proc. der  $\text{SO}_2$  zu (vorläufig noch nicht condensirter)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so wäre für diesen Gleichgewichtszustand

$$k = \frac{0,94^2 \cdot 4,24^2 \cdot 4,9}{1,42} = \frac{0,88 \cdot 18,0 \cdot 4,9}{1,96} = 39,6.$$

Die Einflüsse, die k einen grösseren Werth verleihen, d. h. eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes in der Richtung von links nach rechts bewirken können, sind demnach folgende:

1. Vergrößerung der activen Masse des Sauerstoffs: k berechnet sich

für 4,9 Mol. O	zu 39,6
- 5,0	- - - 39,6 + 0,8
- 5,1	- - - 39,6 + 1,6
- 5,2	- - - 39,6 + 2,4
- 5,3	- - - 39,6 + 3,2
- 9,8	- - - 39,6 + 39,6.

Auf diesem Wege ist also kein bedeutender Vortheil zu erzielen. Ausserdem aber liegt dieselbe jenseits praktischer Durchführbarkeit, weil die Kosten der Anwendung reinen Sauerstoffs zu hoch sein würden, die Zuführung von atmosphärischer Luft aber eine derartige Verdünnung mit indifferentem Stickstoff, also eine Verringerung der activen Massen im Ganzen, mit sich bringt, dass dadurch der gewonnene Vortheil wieder ausgeglichen wird. Eine Durchführung der ziemlich umständlichen Rechnung ergibt über ca. 6 Vol.-Proc. Sauerstoff hinaus zuerst ein sehr geringes Anwachsen von k, bei weiterer Erhöhung wieder eine schwache Abnahme. Dies steht völlig im Einklang mit den allgemeinen Erfahrungen im Betriebe: an einen Ort hält man auf 4—5 Proc. O im Kammeraustrittsgas, an anderen Orten auf 6—7, ja 8 Proc.; meist sind hierfür die Zugverhältnisse ausschlaggebend, ein Einfluss auf den Verlauf des Kammerprocesses dagegen ist kaum erkennbar.

2. Vergrößerung der activen Masse des Wasserdampfs: k berechnet sich

für 4,24 Mol. $\text{H}_2\text{O}$	zu 39,6
- 4,34	- - - 39,6 + 1,8
- 4,44	- - - 39,6 + 3,7
- 4,54	- - - 39,6 + 5,7
- 8,48	- - - 39,6 + 118,6.

Hier tritt also schon ein grösserer Einfluss hervor, und es ist daraus die Lehre zu ziehen, dass man, soweit andere Umstände dies zulassen, möglichst dünn arbeiten soll, dass hingegen die in England verbreitete Arbeitsweise, die Kammersäure auf 56° Bé. und mehr zu halten, durchaus unrationell ist, ganz abgesehen davon, dass diese auch mehr Nitrosyl löst und das Blei stärker angreift. — 0,4 Mol. in obiger Aufstellung entspricht nur etwa 1° Bé.

3. Vergrößerung der activen Masse sämtlicher Agentien, und zwar

- durch Verminderung der indifferenten Beimischungen (Stickstoff);
- durch Verminderung des Volums (Compression).

a) bedeutet die Speisung der Schwefelsäurefabrik mit Sauerstoff anstatt mit Luft, was, wie wir sahen, unter heutigen Verhältnissen zu theuer werden würde; b) die Compression aber ist aus technischen Gründen schwer ausführbar, da Blei nicht dem Druck und Eisen nicht dem chemischen Angriff widersteht, auch zu grosse Volumina in Frage kommen; der Vortheil der Compression wäre allerdings der Theorie zufolge ein sehr bedeutender, denn wie die Rechnung zeigt, steigt k bei Compression aufs halbe Volum, also Vergrößerung aller activen Massen aufs Doppelte, von 39,6 auf 240.

4. Verminderung der activen Masse der gebildeten Schwefelsäure. Es leuchtet sofort ein, dass hiermit viel erreicht werden kann. Verstände man es, die Schwefelsäure sogleich im Moment ihres Entstehens niederzuschlagen, so würde der Process in kürzester Zeit total zu Ende geführt sein, weil erst damit der Gleichgewichtszustand erreicht wäre. Leider ist man ja, wie wir wissen, noch nicht so weit; principiell aber gehört der Schwefelsäureprocess zu denjenigen Processen, die sich zu Ende führen lassen, weil eben das Reactionsproduct selbstthätig aus der Reaktionsmasse ausscheidet. Bekanntlich kann dies allgemein entweder in Gasform geschehen, wie bei der Salz- und Salpetersäurefabrikation, oder in Form unlöslichen Präcipitats aus Lösungen, wie bei der Ammoniaksodafabrikation (da allerdings auch nicht vollständig), oder als Flüssigkeit aus Gasmischen, wie in unserem Fall. Diese Art von Processen, auf die ja die analytische Chemie geradezu angewiesen ist, ist natürlich auch für industrielle Verwerthung hervorragend geeignet und bevorzugt. Der Anhydridprocess gehört aber nicht zu ihnen, denn das  $\text{SO}_3$  bleibt bei der für seine Bildung durch Katalyse erforderlichen Temperatur in Dampfform zugegen. Dass man gleichwohl seine Ausscheidung für wichtig erachtet, zeigt eine neuere Patentanmeldung, welche dieselbe zum Gegenstand hat, unter besonderem Hinweis auf das Massenwirkungsgesetz. Die praktische Ausführung ist indessen nicht so einfach, denn das Schwefelsäureanhydrid lässt sich nur durch Auswaschen in Rieselthürmen entfernen; da diesem aber eine Abkühlung voranzugehen und eine Wiederanheizung auf die für die weitere Katalyse nöthige Temperatur zu folgen hat, so bedeutet diese ganze Operation eine wesentliche Complication der Apparatur

und des Verfahrens, und man wird dieselbe deshalb wohl schwerlich mehr als einmal während des Processes vornehmen; das bei der zweiten Katalyse gebildete  $\text{SO}_3$  bleibt mithin zugegen und hat einen Gleichgewichtszustand zur Folge, der die absolute Umwandlung der schwefligen Säure zur Unmöglichkeit macht.

Nun ist bekanntlich aber auch beim Bleikammerprocess die Ausscheidung der gebildeten Schwefelsäure, d. h. die Niederschlagung der dampf- oder nebelförmigen Theilchen zu flüssiger Kammerensäure keine leichte Sache; immerhin aber vollzieht sie sich doch selbstthätig während des Bildungsprocesses selbst, und nur die Geschwindigkeit dieses Vorganges lässt zu wünschen; diese aber wird, wie Lunge an Hand der belegenden That-sachen in seinem Handbuche ausführt, in wirksamster Weise begünstigt durch gleichzeitige Abkühlung und Reibung oder Stoss an festen Flächen. Ich erkenne dies durchaus als richtig an und kann einen besonders sprechenden Beweis für die ungemein kräftige Wirkung des Stosses oder der Reibung auch aus den erwähnten Untersuchungen an dem Harburger Tangentialsystem entnehmen. Es wurde dort die Menge der im Centrum der ersten Kammer, — über dem Abgangsrohr —, niedergeschlagenen Säure zu 20 kg 50° Bé. pro cbm gefunden, während die Kammer im Durchschnitt nur 7,3 kg lieferte. Die Schwefelsäurebildung war aber, gegen den Kammerdurchschnitt gerechnet, im Centrum keineswegs grösser, sondern eher etwas kleiner, wie sich aus den Temperaturverhältnissen beweisen lässt. Unzweifelhaft resultirt daher die fast dreifach grössere Menge der im Centrum, d. h. im Abgangsrohr condensirten Säure von der Reibung der Austrittsgase am Rand und der nur  $1\frac{3}{4}$  qm grossen Wandfläche des Austrittsrohrs. Und wenn man berücksichtigt, dass die Condensation an der Kammerwand, wo Reibung bei gleichzeitiger Abkühlung wirkt, jedenfalls auch die Durchschnittsmenge von 7,3 kg ganz bedeutend übertrifft, so findet man die Differenz noch weit grösser als 20 : 7,3.

Lunge ist durch seine Schlüsse zu dem Plattenthurm geführt, und es kann auch nicht bezweifelt werden, dass dieser hinsichtlich des Stosses und der Reibung der Gase ausserordentlich wirksam ist. Die Abkühlung darin aber ist nicht gross genug, um die im ersten Theil des Systems bei grosser Reactions-geschwindigkeit frei werdende Bildungswärme aufzunehmen. Lunge erwartet dieselbe von der Erwärmung und Verdampfung von ca. 75 Th. Wasser pro 100 Th. gebildeter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Da die Temperatur im Thurm aber unter 100°

bleibt bez. bleiben muss, so ist die Verdampfung nur gering, und durch die Wärmeabgabe an die Rieselflüssigkeit allein ist auch kein grosser Effect zu erzielen. Deshalb wird es nicht möglich sein, ein System aus Plattenthürmen allein zu construiren, als Ergänzung des übrigen Apparats aber wird man dieselben vortheilhaft benutzen.

Als Hauptapparat einer allen vorher entwickelten theoretischen Anforderungen entsprechenden, demgemäss äusserst leistungsfähigen Schwefelsäurefabrik betrachte ich die Tangentialkühlkammer, d. h. eine Tangentialkammer, welche derart mit Kühlröhren ausgerüstet ist, dass die gesammte, der Kiesverarbeitung entsprechende Reactionswärme in ihr rasch und bequem abgeleitet werden kann. Man wird das Kühlwasser dabei nur eben bis zu dem Maasse anstellen, dass das Kammerthermometer Tendenz zeigt, unter diejenige Temperatur zu sinken, bei welcher die Reactions-geschwindigkeit am grössten ist; mit einer solchen Kammer wird man dann auch leicht im Stande sein, diese Temperatur zu ermitteln.

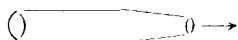
Um dieses Resultat zu erzielen, wird es wahrscheinlich genügen, der Kammer etwa 50 Proc. ihrer luftbespülten Fläche als wasserbespülte zu geben. Die Kammer habe beispielsweise eine lichte Weite von 10 m und eine Höhe von 9 m, so ist ihre Wandung + Decke = 360 qm. Ein Kühlrohr von 62 mm äusserem Durchmesser und 8 m Länge besitzt 1,56 qm Kühlfläche, also wären 115 solcher Rohre erforderlich, um 180 qm = 50 Proc. der luftbespülten Fläche zu schaffen. Die Anbringung derselben ist eine höchst einfache Sache. Diese Kühlkammer besitzt zwar im Verhältniss nicht so viel Stoss- und Reibungsfläche wie der Plattenthurm, ich sehe es aber als eine Sache von grosser Wichtigkeit an, dass eben diese Fläche selbst auch wärmeentziehend wirkt. Durch die in der Tangentialkammer herrschende Spiralbewegung wird der Anprall der Gase entsprechend häufiger und kräftiger.

Die Ergänzung der Tangentialkühlkammer soll der Reactionsplattenthurm bilden. Der Process ist grösstentheils beendet, die letzten Theile fertig gebildeter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden im Plattenthurm herausgewaschen und die letzten Theile  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergeführt. Da die Menge der schwefligen Säure nur noch gering ist, kann die Reactionswärme nicht mehr stören und man hat es in der Hand, durch die Rieselflüssigkeit die Temperatur im Thurme auf der für die Säurebildung günstigsten Höhe zu halten. — Auch in dieser Beziehung sind von dem bereits erwähnten, von Nidenführ gebauten Systeme, welches hinter 2 Tangen-

tialkammern noch 2 Reactions-Plattenthürme erhält, interessante und wichtige Resultate zu erhoffen.

Wir haben nun den Bleikammerprocess vom Standpunkt des chemischen Massenwirkungsgesetzes untersucht und haben die Einwirkung anderer Energieformen auf die Reaction betrachtet — diejenigen der Wärme und der Bewegungsenergie. Es wäre vielleicht noch die Einwirkung des Lichts und der Elektrizität in Frage zu ziehen. Ich habe in der Litteratur hierüber nichts zu finden vermocht und habe auch nicht über eigene Beobachtungen zu berichten. Doch möchte ich eine Idee nicht unerwähnt lassen, die zu erproben ich bisher nicht Gelegenheit gefunden habe und die leicht möglicher Weise ein sehr wirksames Mittel zur Beschleunigung des Bleikammerprocesses bieten mag: Es ist eine bekannte Erscheinung, dass feiner Sprühregen sich sofort zu grossen Tropfen ballt bei Annäherung eines elektrisch geladenen Gegenstandes. Sollte die nebelartige Schwefelsäure der Bleikammern sich in gleicher Weise verhalten, so bedeutete dies dem Massenwirkungsgesetze zufolge eine ganz gewaltige Beschleunigung des Processes durch Vornahme in einem elektrischen Felde. Ein solches wäre in der Tangentialkühlkammer unschwer zu schaffen, wenn die Kühlwasserleitungen in einen elektrischen Stromkreis derart geschaltet würden, dass die Kühlröhren abwechselnd positiven und negativen Strom erhielten. Versuche in dieser Richtung wären gewiss höchst interessant und — vielleicht recht lohnend.

Gestatten Sie mir, zum Schluss noch einmal zusammen zu fassen, wie ich mir ein modernes Schwefelsäurekammersystem denke: Den Mittelpunkt desselben bildet eine Tangentialkammer von fast der gleichen Höhe wie ihr Durchmesser (z. B. 10 m h.  $\times$  11 m Durchm.); dieselbe ist mit einer reichlichen Zahl bleierner Wasserkühlröhren im Innern ausgerüstet. Das Tangentialrohr habe, um bei möglichst geringer Reibung die Gase mit möglichst grosser Stromgeschwindigkeit einzuführen, etwas düsenartige Gestalt:



Es birgt in seinem Centrum ein Dampfspeiserohr; ein zweites befindet sich mit gleichfalls tangentialer Ausströmung an der gegenüberliegenden Wand, jedoch etwas niedriger.

Die Säure werde auf etwa 50° Bé. (bei 15° C.) gehalten im Durchschnitt der Kammer. Um sie nach Erforderniss anzustärken, kann man sich entweder des neuen Verfahrens von Ad. Zanner in Laeken b. Brüssel bedienen, oder man rüstet das System mit

2 Gloverthürmen aus, durch welche die Röstgase in genau gleichmässigen parallelen Strömen mittels Drosselklappe und Anemometer hindurchgeleitet werden und von denen der eine zur Denitrirung der Nitrose und Gewinnung der für die Gay-Lussac's nöthigen 61<sup>0</sup>igen Säure, der andere eben zur Denitrirung und angemessenen Verstärkung der Kammersäure dient, wodurch zugleich die Salpeterverbrauchs-ziffer günstig beeinflusst wird. In diesem Falle erhält die Kammer natürlich 2 Tangentialrohre.

Zwischen Kiesöfen und Gloverthürmen sei eine gemauerte Tangentialkammer eingeschaltet, die zu gleicher Zeit mischend, zugausgleichend und entstaubend wirkt, ohne nennenswerthen Zugwiderstand zu bieten.

Hinter der Tangentialkühlkammer schliessen sich zunächst 1—2 Reactionsplattenthürme an, die mit dünner Säure berieselt werden. Die hier gebildete, d. i. der überschüssende Theil der ablaufenden Säure, läuft mit der Nitrose zusammen auf den einen Glover. Auch die Salpetersäure lässt man natürlich über diesen in das System eintreten. Ich habe von der Salpetersäure gar nicht gesprochen, weil ihre Betheiligung am Kammerprocess nur intermediär ist; ihre Beförderung des Processes, die man schlechtweg als katalytische ansehen kann, steht aber in Verhältniss zu ihrer vorhandenen Menge; man hat also dafür zu sorgen, dass dieselbe möglichst gross sei, und, — um keine Verluste zu erleiden —, den Gay-Lussac-Absorptionsraum entsprechend rationell und gross zu construiren. Von den 2 hintereinander geschalteten Gay-Lussac-Thürmen sei der letztere jedenfalls vorwiegend mit Koks gefüllt, der erstere kann zweckmässig ein Plattenthurm sein; er hat neben seiner Function, zu absorbiren, vor Allem auch die, zu trocknen, und ist daher viel schwächer zu berieseln als der zweite.

Es sei in Betreff der Anlagekosten von Tangentialkammern bemerkt, dass dieselben sich ziemlich gleich hoch pro Raumeinheit stellen, wie die der alten Kammern; einerseits kommt die Holzconstruction etwas theurer, anderseits stellt sich der mehr in die Höhe als in die Weite gehende Bau vortheilhafter. 3 Tangentialkammern von je 10 m Durchm.  $\times$  8 m h. = 625 cbm kosteten in Harburg: an Blei, fertig gelöthet, 59,1 t à 360 M. 21 270 M.  
- Holzwerk (cbm ca. 64 M.) incl. Löhne (Schicht ca. 6,50 M.) . . . . . 11 170 -  
- Eisenmaterialien . . . . . 300 -  
- verschiedenen Arbeitslöhnen, Beleuchtung etc. . . . . 1 340 -  
1875 cbm = 34 080 M.  
das complete, 11 t 50° Bé. Säure pro Tag leistende System, mit 10 Feinkiesöfen, Staub-

kammer, Glover, 3 Kammern, 2 Gay-Lussac's, einschliesslich Gebäude, Armaturen etc., jedoch ohne Dampfkessel und Luftcompressor, kostete 108—110 000 M. Ein anderes Tangentialsystem, bestehend aus Stückkiesöfen, 2 Glover, 6 Tangentialkammern = 2850 cbm, 2 Gay-Lussac's, mit Zubehör, in grossem soliden Fachwerkgebäude, stellte sich auf

rund 170 000 M. Natürlich kommt die erstmalige Ausführung allemal etwas theurer als die nachfolgenden zu stehen.

Eine einfache Rechnung ergibt schon, dass z. B. bei einer angenommenen Mehrleistung von nur 50 Proc. die Ersparnisse der einzelnen Posten beim Tangential-System gegenüber dem alten ungefähr folgende sind:

	Altes System	Tang.-System	Ersparniss
Kammerraum . . . . .	2 800 cbm	1 875 cbm	925 cbm
Baufläche für das System excl. Öfen . . . . .	640 qm	440 qm	200 qm
Verbrauch an Blei für die Kammern . . . . .	90 200 kg	56 200 kg	34 000 kg
Kosten der gesamten Apparatur . . . . .	92 500 M.	78 200 M.	14 300 M.
- des Grundstücks (qm 5 M.) . . . . .	3 200 -	2 200 -	1 000 -
- der Gebäude (qm im Durchschn. 55 bez. 60 M.)	35 200 -	26 400 -	8 800 -
Gesamt-Anlagecapital . . . . .	131 000 -	107 000 -	24 000 -
Zinsen und Amortisation pro 100 kg Säure 50° Bé. .	40 Pf.	33 Pf.	7 Pf.

Diese Ersparniss, zu der sich übrigens noch die durch hohe Ausbeutegesell (94,1 Proc. vom chargirten Schwefel im Mittel von 11 Betriebsmonaten zweier verschiedener Fabriken) wird sich bei Einführung des Kühlintensivbetriebs bedeutend vergrössern, weil derselbe eben eine durchgreifende Vereinfachung der Anlage bedeutet.

Ich hoffe im Vorangegangenen gezeigt zu haben, welch bedeutende Hilfsmittel auch der Bleikammerprocess den Lehren der physikalischen Chemie zu entnehmen vermag. Schon im vorigen Jahre hat Eduard Loew (Ztschr. anorg. Chem. 1900, S. 338) eine schätzenswerthe Anregung in dieser Richtung gegeben, doch ohne wesentliche Schlussfolgerungen für die Praxis zu ziehen. Möchten Andere folgen! — Ich bin fest überzeugt, dass der Kampf zwischen Contactverfahren und Kammerprocess nicht mit der Vernichtung des einen enden, sondern dass sich auch hier mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand herausbilden wird! Bevor dies aber geschehen kann, muss die Erkenntniss allgemein geworden sein, dass das Bleikammersystem von der Art, wie es, — von der Einführung der Thürme abgesehen —, seit etwa hundert Jahren fast unverändert bis heute besteht, werth ist, dass es zu Grunde geht!

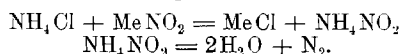
## Gasometrische Bestimmung von Nitriten im Harn.

Von Paul Gerlinger.

(Mittheilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Bonn.)

Eine gasometrische Methode zur Bestimmung von Nitriten in Gegenwart von Nitraten und andern löslichen Salzen ist von

J. Gailhat angegeben worden<sup>1)</sup>. Dieselbe beruht darauf, dass, wenn man zu einer überschüssigen neutralen Ammonsalzlösung eine ebenfalls neutrale Metallnitritlösung hinzusetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt, eine regelmässige Stickstoffentwicklung stattfindet, entsprechend den Gleichungen:



Indem das chemische Gleichgewicht, welches in Folge der Zersetzung des gebildeten Ammonnitrites fortwährend gestört wird, sich immer wieder herstellt, gelingt es, sämmtliches Nitrit zu zerlegen. Aus dem Volum des entwickelten Stickstoffes lässt sich daher die Menge des angewandten Nitrites berechnen.

Diese Methode habe ich geprüft und im Besonderen auf ihre Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Nitritgehaltes von Harn untersucht.

Da es sich um Ermittlung von sehr wenig Nitrit in verhältnissmässig grossen Flüssigkeitsmengen<sup>2)</sup> handelte, so wäre das Arbeiten mit dem von Gailhat benutzten Apparate, aus welchem die Luft durch Wasserdampf verdrängt wird, sehr umständlich gewesen. Um die Entstehung beträchtlicher Druckschwankungen zu vermeiden, welche theils eine Zertrümmerung des Kolbens, theils einen Verlust an Stickstoff verursachen konnten, hätte man den Harn nach und nach zusetzen und jedesmal warten müssen, bis das entwickelte Gas wieder ausgetrieben war. Beistehend abgebildeter Apparat (Fig. 1) erwies sich als zweckmässig, auch insofern, als er bei Untersuchung von weniger ver-

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chimie, 1. Juli 1900. 6. Ser. Bd. XII, S. 9.

<sup>2)</sup> Bis 300 ccm Harn.