

saurem Kalk als Chlorkalium nur sehr geringe, oder gar keine Erfolge ergaben, waren die Resultate überall, wo Gemische von Kalisalzen mit Kochsalz zur Verwendung kamen, sehr befriedigend, und ebenso haben in diesen Fällen Zusätze von kleinen Mengen phosphorsauren Kalks eine bedeutende Wirkung gezeigt, während phosphorsaurer Kalk und reine Kalisalze geringere Resultate ergaben. Gestützt hierauf empfahl ich auch denjenigen Landwirthen, welche der weiteren Entfernung wegen hochgrädige Kalisalze beziehen, die Vermischung derselben mit Kochsalz vor Anwendung mit gutem Erfolge.

Die in früherer Zeit gegen die Anwendung chlorhaltiger Düngemittel herrschende Abneigung scheint mir, soweit sie Chlornatrium betrifft, auch nach diesen Versuchen der Begründung zu entbehren, besonders wenn durch frühzeitige Anwendung der Salzdüngungen ein Auswaschen der neugebildeten und nicht fixirten Chloride in die tieferen, von der Pflanze nicht benutzten Lagen des Untergrundes ermöglicht wird. Die Bedeutung des Chlors für die Körnerbildung findet übrigens in hiesiger Gegend jetzt durch erneute starke Anwendung des lange Zeit bei den Landwirthen ganz verpönten mit Salzsäure bereiteten Superphosphat ebenfalls eine praktische Bestätigung.

*Dr. A. Frank.*

### Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprocesses.

Von Dr. Theodor Meyer.

Herr Professor Lunge veröffentlicht auf S. 145 d. Ztschr. eine Abhandlung unter obigem Titel, die neben Anderem eine ziemlich eingehende Kritik, — unter Hinzuziehung einschlägigen Materials von Herrn R. Lorenz, Professor der physikalischen Chemie in Zürich —, meines auf Seite 1245 d. Ztschr. von 1901 abgedruckten Vortrages „Zur Reform des Bleikammerprocesses“ bringt. Lunge führt den Nachweis der Unzulässigkeit meines Versuches, das chemische Massenwirkungsgesetz auf den Bleikammerprocess in Anwendung zu bringen, mit der Begründung, dass die Reactionen des Bleikammerprocesses 1. nicht umkehrbar sind und 2. nur in homogenem System verlaufen.

Ich bin weit entfernt, gegen die Richtigkeit der Beweisführung Einwendungen machen zu wollen; um aber zu zeigen, wie naheliegend ein Irrthum dieser Art war, kann ich mir nicht versagen, einen Passus aus Lunge's Handbuch der Sodaindustrie 2. Aufl. Bd. I S. 562 anzuführen; derselbe lautet:

„Die gegenseitige Wirkung der in den Bleikammern zusammentreffenden Agentien gehört augenscheinlich zu der Klasse der umkehrbaren Reactionen, deren Richtung im einen oder anderen Sinne durch gewisse

specielle Bedingungen bestimmt wird, nämlich durch die Massenwirkung einer oder der anderen im Überschuss vorhandenen Componenten“.

Bei näherem Eindringen in den Gegenstand kann freilich nicht verborgen bleiben, dass Vorstehendes in dieser Allgemeinheit eben nicht zutrifft, sondern auf einen Theil der Reactionen zu beschränken ist, wie Lunge dies jetzt auf Seite 151 d. Ztschr. näher ausführt.

Ich bedauere keineswegs meinen missglückten Versuch, da er die Veranlassung dazu gegeben hat, dass von so kompetenter Seite nunmehr völlige Klarheit über diesen Gegenstand verbreitet worden ist. Denn hieran hat es, wenigstens in den Kreisen der in der Praxis Stehenden, durchaus gefehlt; — bin doch auch ich nicht der Erste, der sich dieses öffentlichen Missbrauchs des Massenwirkungsgesetzes schuldig gemacht hat, da schon Ed. Loew's erste Schlussformulirung<sup>1)</sup> lautete:

„Die chemische Reaction der Kammergase verläuft nach dem Gesetz von Guldberg-Waage. Jeder Kammertheil arbeitet entsprechend der Concentration der reagirenden Molecüle.“

Lunge tadelt dann im Weiteren, dass ich die Einzelheiten der Wirkung der salpetrigen Säure im Kammerprocess übergangen habe. Wenn ich dies gethan und von dem Ausdruck „Katalysator“ für salpetrige Säure Gebrauch gemacht habe, so hat mir doch dabei nichts weniger als eine „magische Wirkung“ vorgeschwebt. Keinen Augenblick habe ich den Verlauf des Schwefelsäure-Bildungsprocesses gemäss den bekannten Reactionen der Lunge'schen Theorie in Zweifel gezogen oder dieselben als nebensächlich angesehen; da ich aber, wenn auch in gewissen Grenzen schwankende, so doch im Ganzen normale Gaszusammensetzung voraussetzte und als äussere Bedingung das Temperaturoptimum annahm, d. h. also diejenige Temperatur, bei welcher der Schwefelsäurebildungsprocess, — nämlich die Summe der einzelnen Reactionen der Lunge'schen Theorie —, sich mit der grössten Intensität vollzieht, glaubte ich fehlerhafte Nebenreactionen als ausgeschlossen ansehen zu dürfen, und glaubte, weil Anfangs- und Endzustand des Katalysators, — wenn ich diese Bezeichnung für salpetrige Säure noch einmal gebrauchen darf —, identisch sind, von dem Wege, den derselbe während der Umbildung der  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchlaufen hat, absehen zu dürfen. Denn nur so konnte ich meinen Ver-

<sup>1)</sup> Ztschr. ang. Chemie 1900 S. 343.

such der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Bleikammerprocess unternehmen, dessen mannigfach in einander verwebte Einzelreactionen für eine derartige Studie im Einzelnen zur Zeit keine Möglichkeit bieten können.

Wenn übrigens Lunge allgemein den theoretischen Theil meiner Abhandlung als verfehlt bezeichnet (S. 147 u. 151), so muss ich demgegenüber doch feststellen, dass dies hinsichtlich der Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse nicht zutrifft, ich mich hier vielmehr mit ihm in völliger Übereinstimmung befinde. Und diesem Factor ist vor der Hand unstreitig grössere praktische Bedeutung zuzuerkennen, als einem etwaigen Versuch chemisch-dynamischer Ergründung des Schwefelsäurebildungsprocesses, mag das Resultat des ersteren nun in Plattenthürmen gipfeln oder in Tangentialkühlkammern. Vom Standpunkte gegenwärtiger Erfahrungen muss eine Combination dieser beiden Apparate jedenfalls als höchst rationell angesehen werden, worin ja auch Lunge mir beistimmt; das Weitere kann wohl getrost der natürlichen schrittweisen Entwicklung überlassen werden. Nur wäre derselben ein etwas lebhafteres Tempo zu wünschen; etwas mehr wissenschaftliche Beobachtung und Kritik an Stelle der in der Mehrzahl der Schwefelsäurefabriken hergebrachten werkmeisterhaften Betriebsführung ist dazu erforderlich.

Günstigerer Beurtheilung als die theoretischen Betrachtungen hat sich der mehr technische Theil meiner Abhandlung zu erfreuen. Ich habe indess hierzu noch Einiges klar zu stellen und zu ergänzen.

Meiner Aufstellung über die Ersparnisse des Tangentialsystems lag die willkürliche Annahme einer Mehrleistung von 50 Proc. pro Raumeinheit zu Grunde. Welches die thatsächliche Mehrleistung ist, sollte und konnte damit nicht ausgedrückt werden, dies ist eben zur Zeit noch gar nicht allgemein möglich, denn einmal sind die Betriebsergebnisse mit Tangentialsystemen noch zu spärlich, und ausserdem werden dieselben von verschiedenen Einzelheiten der Construction augenscheinlich in hohem Masse beeinflusst. Allem Anschein nach aber ist 50 Proc. Mehrleistung ein gut Theil zu niedrig gegriffen. So lieferte bereits das Harburger System, von dem meine Berechnungen ausgingen, effectiv anstatt 11 t 50°-iger Säure in 24 Std. während 5-monatlicher Betriebszeit (Septbr.—Februar 1900/01) im Durchschnitt 11 490 kg, d. h. 6,13 kg pro cbm bei 0,82 kg Salpetersäure 36° Bé. pro 100 kg 50°-iger Schwefelsäure und 460,5 kg Ausbeute an 50°-iger Säure pro 100 kg chargirten Schwefel im Kies.

Natürlich darf man nicht dem Tangentialsystem den französischen Intensivbetrieb zum Vergleich entgegen stellen, denn nichts steht im Wege, beide mit einander zu verbinden; speciell der Betrieb mit Ventilator würde, wenn ein solcher vor den Kammern eingeschaltet ist, also pressend,—nichtsaugend—, wirkt, sicherlich das Princip der Tangential-Einströmung noch recht wirksam verstärken. Schon im September 1900 habe ich mit Paul Kestner, Lille, dem Erfinder des Schwefelsäure-Ventilators hierüber correspondirt.

Auch die Speisung der Tangentialkammern mit Wasserstaub an Stelle von Dampf habe ich bereits in Chemikerzeitung 1900 S. 603 angeregt, in meinem Frankfurter Vortrag allerdings übersehen, zu besprechen. Bei dem ersten Tangentialsystem (Harburg) wollte ich nicht auf einmal zu viel probiren, umsomehr als ich mir nicht klar war über die zweckmässigste Construction des Zerstäubers; von dieser hängt aber unzweifelhaft Alles ab, wie schon daraus hervorgeht, dass manche Fabriken (z. B. Heinrichshall) die Wasserstaubspeisung wieder abgeschafft haben. Wenn das Wasser nicht sozusagen in Molecüle zerstäubt wird, so steht dem Vortheil seiner Kühlwirkung der bedenkliche Nachtheil ungenügender Vermischung wieder entgegen, und bei Tangentialkammern würde derselbe vielleicht stärker als bei gewöhnlichen hervortreten, weil der tangential eingeführte Strahl sich längs der Wandung bewegt. Dass also eine richtig angewandte Wasserstaubspeisung der Wasserkühlung ein werthvoller Bundesgenosse zur Belebung des Kammerprocesses ist, erkenne ich gern an, nicht aber, dass etwas der letzteren Ähnliches auch mittelst Luftkühl-schächten zu erreichen sei, wie Lunge S. 153 bemerkt. Wie gross der Unterschied zwischen Luft- und Wasserkühlung sein muss, zeigt die einfache Überlegung, dass die specifische Wärme des Wassers nach Volum 3 700 mal so gross ist als die der Luft; auch die Strahlung vermag diesen Schluss nicht viel günstiger zu gestalten.

Mit vollster Überzeugung stimme ich den anerkennenden Worten bei, welche Lunge den Fabriken zollt, die mit klarem Verständniss für das rationelle, aber noch praktisch unerprobte Princip der Tangentialkammer vor einer Durchführung desselben im Grossen nicht zurückscheuten, und gern ergreife ich diese Gelegenheit, meinen aufrichtig empfundenen Dank speciell der Chemischen Düng-fabrik Rendsburg und ihrem Chemiker Herrn Dr. W. Hess auszudrücken, welche noch vor der Norddeutschen chemischen Fabrik in Harburg, also als Erste die Erbauung

eines Tangentialsystems planten und beschliessen.

Erfreulicherweise zeigen die bis jetzt gebauten Tangentialsysteme in constructiven Einzelheiten und im Gesamt-Arrangement recht bedeutende Abweichungen und bieten in Folge dessen viel lehrreiches Material. Doch ist es heute noch nicht an der Zeit, einen Überblick zu halten, hauptsächlich, weil das de Haën'sche System mit Kühlkammer und Plattenthürmen erst in diesen Tagen dem Betrieb übergeben wird. Hervorgehoben zu werden verdient jedoch schon jetzt der bedeutende Vortheil, der darin liegt, den Kammern eine möglichste Höhe zu geben. Ich habe einen solchen von vornherein<sup>2)</sup> als wahrscheinlich hingestellt, die Berichte über das Anfang November vor. Js. in Betrieb gesetzte Tangentialsystem in Baltimore liefern jetzt die Bestätigung für die Richtigkeit dieser Ansicht. Das von C. Glaser in Baltimore erbaute System besitzt 3 Tangentialkammern von 30' = 9,15 m Weite und

Dies System besitzt 6 Kammern von 9,3 m Weite und 7 m Höhe = 475 cbm, also 2850 cbm Gesamt-Kammerraum. Leider ist vom Erbauer bei der Projectirung des Systems ein Fehler gemacht dadurch, dass 2 in Parallelschaltung gedachte Gloverthürme derart unzweckmässig gegen einander und zwischen Öfen und Kammern eingegliedert wurden, dass auf eine gleichmässige Inanspruchnahme beider Apparate von vornherein nicht gerechnet werden konnte. Nach vielem erfolglosen Probiren arbeitet man jetzt nur noch mit einem der beiden Glover, kann aber selbstverständlich dabei den Kammerraum nicht voll ausnutzen. Bei dementsprechend mässiger Chargirung arbeitet das System nun aber, wie Herr Dr. Hess in einem an mich gerichteten Schreiben vom 22. Februar sagt, „so tadellos, wie man es besser nicht wünschen kann“. Ich lasse zur Veranschaulichung dessen die dem Rendsburger Betriebsbuch entnommene, von Herrn Dr. Hess gütigst mitgetheilte Tabelle hier im Wortlaut folgen:

Monat	Kies- verbrauch Ctr.	Production in Ctr. Säure 50° Bé.	HNO <sub>3</sub> 36° Bé. verbraucht Ctr.	Ausbringen pro 100 Kies	kg Säure 50° Bé. pro cbm Kammer- raum	HNO <sub>3</sub> 36° Bé Verbrauch		S im Kies Proc.
						pro 100 Kies	pro 100 Säure 50° Bé.	
October 1901	3 674	8 491	44,48	230	4,89	1,21	0,52	= 48,9
November 1901	3 661	8 555	35,50	234	5,00	0,97	0,42	
December 1901	3 890	8 704	38,60	224	4,93	0,99	0,44	
Januar 1902	4 011	9 063	34,38	226	5,13	0,86	0,38	
Summe bez. Mittel	15 236	34 813	152,96	228,5	5,0	1,00	0,44	

35' = 10,67 m Höhe, also einen Gesamtkammerraum von  $3 \times 700 = 2100$  cbm. Eine Wasserkühlung in der 1. Kammer ist zwar in's Auge gefasst, bis jetzt aber noch nicht eingerichtet, und trotzdem ist die Leistung der Kammern eine derartige, dass zu den ursprünglichen 16 Feinkiesöfen gleich noch 6 hinzu gebaut wurden, die am 18. Januar eingeschaltet sind. Während vom 28. December bis 18. Januar bereits täglich 3200 kg S (als 48/49-proc. Kies) verarbeitet wurden, stieg nachher die Verarbeitung auf über 3800 kg, das bedeutet 0,56 cbm pro 1 kg S. Ob diese überaus starke Leistung mit normalem Salpeterverbrauch und guter Ausbeute durchführbar ist, muss allerdings noch abgewartet werden. Vom 5.—18. Januar war der Verbrauch an 36°-iger Salpetersäure pro 100 50°-ige Schwefelsäure 0,75 und die Ausbeute wurde im Mittel dreier Messungen zu 478 pro 100 verbrannten = 462 pro 100 chargirten S ermittelt. Die Temperatur in den Kammern betrug i. M. 90, 65, 38° C.

Ausserordentlich günstige Resultate von anderer Art, nämlich in Betreff des Salpeterverbrauchs, lieferte die Rendsburger Anlage.

Die Ausbeute war demnach: 100 S = 467 Säure 50° Bé. = 292 H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, also 95,4 Proc. der theoretisch möglichen. —

Schliesslich will ich, veranlasst durch eine Bemerkung Lunge's auf Seite 152, betonen, dass mir gänzlich fern liegt, als Verdienst zu beanspruchen, was mir nicht zukommt. Ich meine doch auch auf Seite 1245 und 1248 hervorgehoben zu haben, — was ja übrigens jedem Fachmann ohnehin bekannt ist —, dass gerade Lunge die Abkühlung als wirksames Princip im Kammerprocess längst erkannt und ins rechte Licht gerückt hat. Nur in Betreff der constructiven Nutzbarmachung des Kühlprinzips bin ich andre Wege gegangen, habe aber eine sachgemässe Verknüpfung des Lunge'schen mit dem meinen als wahrscheinlich am besten zum Ziele führend hingestellt; die vorteilhaftesten Einzelheiten der Wegführung herauszufinden unter Voranleuchten der Theorie, bleibt der Praxis vorbehalten. Die von mir angegebene Wasserkühleinrichtung betrachte ich keineswegs als eine ideale oder auch nur elegante Lösung, sie passt sich aber dem baulichen Charakter der Bleikammer vorläufig am besten an und functionirt billig und störungslos; vielleicht wird sie mit der

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1900, S. 743.

Zeit durch etwas Vollkommneres ersetzt werden.

Bei dem Ausdruck „Reform des Bleikammerprocesses“ habe ich stets die Bleikammern selbst im Sinne gehabt. Auch in früheren Veröffentlichungen<sup>3)</sup> habe ich immer hervorgehoben, dass durch Einführung und Vervollkommen der Thürme, auch speciell der Lunge'schen Plattenthürme, grosse Verbesserungen geschaffen sind, die Bleikammern selbst aber ihre jahrhundertalte

Gestalt noch unverändert besitzen. Hier wollte ich reformiren. — Sollte man aber, was ich nicht glaube, wirklich dazu übergehen, die Bleikammern gänzlich durch Plattenthürme zu ersetzen, so würde ich das nicht mehr als eine Reform des Bleikammer-systems oder -processes ansehen können, sondern als eine Beseitigung desselben zu Gunsten der Einführung von etwas ganz Neuem, — dem „Plattenthürmsystem“.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Vom 6. März 1902.**

Dem Secretär Prof. V. v. Lang wurden folgende Arbeiten übersandt: Über die saure Natur des Acetyls und Über die Fähigkeit des Kohlenstoffs, Ionen zu bilden, von J. Billitzer in Göttingen. — Prof. A. Lieben überreicht drei Abhandlungen aus dem I. chemischen Laboratorium der Wiener Universität:

1. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. VI. Abhandlung, von R. Wegscheider. Es werden mehrere Versuche über die Constitution der Hemipinestersäuren, sowie über die Veresterung der Oxyterephthalsäure und Papaverinsäure mitgeteilt.

2. Dasselbe. VII. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Oxyphthalsäure, von R. Wegscheider und R. Piesen. Die Verfasser suchten auf zahlreiche Arten die Monomethylester dieser Säure darzustellen, doch erhielten sie stets die gleiche Methylestersäure, in der auf Grund der Leitfähigkeit die Stellung  $\text{COOH}:\text{COOCH}_3:\text{OH} = 1:2:4$  angenommen wurde.

3. Dasselbe. VIII. Abhandlung: Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure II, von R. Wegscheider. Es gelang, beide Monomethylester der Säure darzustellen.

Sodann überreicht Prof. Lieben vier im chemischen Laboratorium des Technologischen Gewerbemuseums ausgeführte Arbeiten:

1. Über Dinitrobenzaldehyd, von P. Friedländer und P. Cohn. Dinitrobenzaldehyd, der sich durch Nitriren von Nitroaldehyd nicht darstellen liess, wurde vom o-p-Dinitrobenzylchlorid aus gewonnen, indem darin zunächst das Chlor durch die  $\text{OH}$ ,  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , u. s. w. Gruppe ersetzt und die entstandene Verbindung oxydirt wurde. Die Verfasser arbeiteten eine bequeme Darstellungsmethode des bereits bekannten Dinitrobenzylchlorid aus und stellten daraus die Ausgangsproducte, den Dinitrobenzylalkohol, das Dinitrobenzylanilin etc., dar. Durch Oxydation wurde der gesuchte Aldehyd erhalten und durch viele Derivate seine Constitution erwiesen, insbesondere durch die Über-

führung in die bekannte o-p-Dinitrobenzoesäure. Am Licht erleidet der Aldehyd eine merkwürdige Veränderung, indem sich aus einer Benzollösung nach kurzer Zeit Kryställchen einer o-Nitroso-p-Nitrobenzoesäure ausscheiden.

2. Über Oxynaphtochinone, von P. Friedländer und L. Silberstern. Die Verfasser benutzten als Ausgangsmaterial die Naphtolazofarbstoffe, indem sie diese zunächst in Amidodi- resp. trioxynaphtaline überführten und diese wiederum zu Oxy- resp. Dioxynaphtochinonen oxydirten. So wurde aus den Monoazoderivaten des 1, 8-Dioxynaphtalins das natürlich vorkommende Jnglon, 8-Oxy-1, 4-Naphtochinon, aus den Disazofarbstoffen des 1, 8-Dioxynaphtalins das schon bekannte Naphtazarin, 7, 8-Dioxy-1, 4-Naphtochinon, dargestellt. Es tritt somit das zweite Molekül einer Diazoverbindung, obwohl die Parastellung im 1, 8-Dioxynaphtalin frei ist, zu der einen Hydroxylgruppe in Orthostellung. Ferner untersuchten die Verfasser eingehender sowohl das 2, 3-Dioxy- und 2, 3, 8-Trioxynaphtalin als auch ihre Chinonderivate. So fanden sie den Monomethyläther des 2, 3-Dioxynaphtalins in chemischer, wie in physiologischer Hinsicht dem Guajakol sehr ähnlich. Während aus dem Monoazoderivate des 2, 3-Dioxynaphtalins schliesslich ein complicirtes Oxychinon ( $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{OH}$ )<sub>2</sub> resultirte, erhielten die Verfasser aus den Diazoderivaten, wie erwartet, das bekannte Isonaphtazarin, 2, 3-Dioxy-1, 4-Naphtochinon. Das 2, 3, 8-Trioxynaphtalin wurde von der  $\beta$ -Naphtol (2)-3, 6, 8-Trisulfosäure aus dargestellt und aus seinen Monoazoderivaten sodann das 2, 3-Dioxy-5, 8-Naphtochinon erhalten.

3. Über Dinitrozimmtsäure, von P. Friedländer und R. Fritsch. Da sich o- und m-Nitrozimmtsäure nicht im Kern weiter nitriren lassen — die zweite Nitrogruppe tritt nach Friedländer in die Seitenkette ein — so wurde die o-p-Dinitrozimmtsäure aus dem Dinitrobenzaldehyd mit Hilfe der Perkin'schen Reaction dargestellt und näher charakterisirt. Leichter als mit Essigsäure condensirt sich der Aldehyd mit Malonsäure oder Malonsäureester bei Gegenwart von Eisessig resp. Piperidin. Aus der Dinitrobenzalmalonsäure lässt sich leicht die Zimmtsäure gewinnen. Die Reduction der Dinitrozimmtsäure ergiebt das Amidocarbostyryl  $\text{NH}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$ , das nur basische, aber keine sauren Eigenschaften zeigt.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1899, S. 293. — Ztschr. ang. Chem. 1900, S. 739.