

Kammergebäude mit einem auf seine ganze Länge verlaufenden Dachreiter.

Punkt 7. Einrichtung von 2 ersten Kammern anstatt der bisher üblichen einen.

In einem aus 3 Kammern bestehenden System haben wir bei normalem Gange desselben ca. 75% der Gesamtleistung in der ersten Kammer, ca. 20% in der zweiten und ca. 5% in der letzten Kammer; die Leistung per cbm ist danach und naturgemäß in der ersten Kammer eine ganz wesentlich größere als in den beiden anderen. Hierdurch erwächst aber bei großen Systemen mit hoher Produktion der Nachteil, daß die Temperaturen in der ersten Kammer trotz Wasserzerstäubung und trotz natürlicher Kühlung der Kammerwände und Decken unvorteilhaft werden können, namentlich ist dieses in den heißen Sommermonaten oder in Ländern mit heißem Klima der Fall.

Dieses hat uns bewogen, anstatt der bisherigen einen ersten Kammer, deren zwei erste anzuwenden, auf welche wir dann die vom Glover-Turm kommenden Gase gleichmäßig verteilen. Auf diese Weise erzielen wir eine wesentlich intensivere Produktion, reduzieren den Salpeterverbrauch und haben den weiteren Vorteil der bedeutend reduzierten Temperatur.

Die u. a. in Nantes erreichten Leistungen bis zu 10 kg Kammersäure von 53° Bé. und darüber per cbm, und zwar während der Sommermonate, gaben uns den Beweis, daß unsere Erwägungen durchaus richtige waren, und daß man auf diese Weise ohne Erhöhung des Anlagekapitals und auf leichteste Art zu bis dahin unbekannten Resultaten kommt, und zwar, was wir besonders betonen möchten, dauernd, und ohne eine frühzeitige Beschädigung der Bleiwände befürchten zu müssen.

Schließlich möchten wir noch auf die überaus günstigen Resultate hinweisen, welche mit den mechanischen Röstöfen erzielt worden sind, Resultate, welche diesen letzteren immer mehr den Vorrang vor den Handöfen sichern. Um so befremdlicher ist es, daß L ü t y auch hier wieder zu anderen Resultaten kommt. Seine diesbezüglichen Ausführungen wurden in der Zwischenzeit von E. W. K a u f f m a n n (vgl. diese Z. 18, 1628 [1905]) widerlegt. Jeder Schwefelsäuretechniker, welcher mit gut konstruierten und namentlich auch richtig aufgestellten mechanischen Öfen arbeitet, wird K a u f f m a n n aus vollster Überzeugung zustimmen, daß die von ihm hervorgehobenen Vorteile dieser Öfen eher zu niedrig, als zu hoch bewertet sind: um so erstaunlicher ist daher obiges Urteil.

Wir hoffen, daß wir mit unseren vorstehenden Ausführungen neue Anregung gegeben haben, um auf dem betretenen Wege der Vervollkommnung des Bleikammerprozesses weitere Schritte vorwärts zu machen, und denselben dadurch seiner höchsten Vollendung zuzuführen. Wir fassen dieses zu erstrebende Ziel dahin zusammen, die Einrichtung eines Bleikammersystems so zu gestalten, daß die Herstellungskosten und die Generalunkosten, die Verzinsungs- und Amortisationsquoten auf die er-

zeugte Säure berechnet, auf ein Minimum beschränkt bleiben, ohne daß der Apparat einem frühzeitigeren Ruin ausgesetzt ist, als es bei den gewöhnlichen alten Systemen der Fall war.

## Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschweflungsgrades zu beurteilen?

Von V. HASSREIDTER-TROOZ.

(Eingeg. d. 30./12. 1905.)

Bekanntlich gibt der Totalschwefelgehalt einer gerösteten Blende kein Kriterium ab, ob die Röstung gut oder schlecht ausgeführt wurde, und es kann beispielsweise der Fall eintreten, daß eine Blendesorte mit 3% Totalschwefel im Röstgut als zufriedenstellend, eine solche mit 2% aber als ungenügend geröstet zu betrachten ist. Dies hat, wie weiter bekannt ist, darin seinen Grund, daß gewisse, fast nie fehlende Begleiter der Blenden, wie Blei (als Bleiglanz), Kalk, Magnesium und Baryum (als Carbonate oder als Sulfate), während der Röstung ganz oder teilweise in Sulfate verwandelt werden bzw. als solche im Röstgut verbleiben.

Der in Form von solchen Sulfaten zurückbleibende Schwefel kann einerseits für die Schwefelsäureausbeute nicht mehr in Betracht kommen, kann aber auch andererseits vom Konsumenten der gerösteten Blende nicht Grund einer berechtigten Reklamation sein. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, herrscht in manchen industriellen Bezirken die den Produzenten sowohl als auch den Konsumenten bindende Übereinkunft, daß als „schädlicher“ bzw. noch „austreibbarer“ Schwefel die Differenz zwischen Totalschwefelgehalt (a) und der Summe des an die oben aufgeführten Elemente (als Sulfate gedacht) gebundenen Schwefels (b) zu verstehen ist. Dabei geht man stillschweigend von der übrigens noch nicht bewiesenen Annahme aus, daß die oben aufgeführten Elemente bei der Röstung vollständig in Sulfate übergeführt werden und auch nicht mehr zu entschwefeln sind.

Diese Ansicht finden wir z. B. auch in L u n g e s „Taschenbuch“ vertreten, doch soll hier umso weniger ein Vorwurf gegen dieselbe erhoben werden, als der Verfasser dieser Zeilen selbst einen bescheidenen Teil der Verantwortung dieser Angaben seinerzeit übernommen hat.

Halten wir an der oben gegebenen Definition des „schädlichen“ Schwefels vorläufig fest, so ergibt sich, daß die Differenz  $a - b = c$  demjenigen Schwefel entspricht, der als Zinksulfatschwefel (d) und als Sulfidschwefel (e) noch im Röstgut verblieben ist. Es erhellt daraus, daß  $a - b = c = d + e$  ist.

Nebenbei bemerkt, sei hier von dem in gerösteten Blenden problematischen Vorhandensein von basischem Zinksulfat abgesehen, doch wollte ich auch diesen Punkt berührt haben.

Es fragt sich nun, ob es vorteilhafter ist, die Größe c aus der Differenz von  $a - b$  oder aus der Summe von  $d + e$  zu bestimmen.

Die Beantwortung dieser Frage mögen folgende Betrachtungen erleichtern.

Geleitet vom ganz allgemeinen Standpunkt analytischer Bestimmungen muß zugegeben werden, daß Differenzmethoden umso schwankendere Resultate ergeben werden, je kleiner die zu ermittelnde Differenz ist, und je größer die Anzahl der hierzu nötigen analytischen Bestimmungen wird. — Die Schattenseiten der Differenzmethode treten im gegebenen Falle besonders hervor, denn einerseits beträgt die Differenz  $a-b$  selten mehr als 1% vom Gewicht des Röstgutes, andererseits müssen in vielen Fällen vier oder fünf analytische Bestimmungen zur Ermittlung dieser Differenz ausgeführt werden.

Was weiter gegen die Differenzbestimmung des wie oben definierten „schädlichen“ Schwefels spricht, ist der Umstand, daß wir über den bei der Röstung resultierenden Sulfatisierungsgrad des Bleies und der Magnesia noch recht im Unklaren sind. — Die Bildung von Bleisulfat kann beispielsweise durch einen Quarzgehalt der Blende herabgedrückt werden, indem sich Bleisilikat bildet. Was Magnesiumsulfat anbetrifft, so ist dessen Beständigkeit bei der in Röstöfen erzielbaren Temperatur noch sehr fraglich.

Man hat nun diese beiden bei der Differenzbestimmung des schädlichen Schwefels in Betracht kommenden Fehlerquellen dadurch zu umgehen gesucht, daß man den als Sulfate wirklich vorhandenen Schwefel durch gewisse Lösungsmittel auszieht und direkt bestimmt und ihn dann vom Totschwefel abzieht.

Als Lösungsmittel für Sulfate könnten sowohl essigsäures Ammonium in essigsaurer Lösung, als auch Salzsäure (bei Luftabschluß zur Verhütung der Oxydation des frei werdenden Schwefelwasserstoffs) dienen, doch stoßen wir hierbei auf neue Schwierigkeiten. Denn wenn auch angenommen werden kann, daß Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ ) in essigsauem Ammonium löslich ist, so sind wir über den Erfolg des Extraktionsverfahrens in bezug auf hocherhitztes wasserfreies Calciumsulfat noch wenig unterrichtet. Bei Anwendung von Salzsäure als Extraktionsmittel tritt ein anderer Übelstand hervor, indem das durch heiße Salzsäure gelöste Bleisulfat beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen wird und daher der Bestimmung entgeht. — Bei Anwendung dieses Verfahrens, sei es die Extraktion mittels Ammoniumacetat, sei es mittels Salzsäure, geht auch das im Röstgut vorhandene Zinksulfat in Lösung über, muß also separat dadurch bestimmt werden, daß man eine nicht zu geringe Menge geröstete Blende mit Wasser auszieht, das in Lösung übergegangene Zink bestimmt und als Schwefel in Rechnung zieht.

Bezeichnet man mit  $f$  den extrahierten Sulfatschwefel, so ergibt sich der Gehalt an „schädlichem“ Schwefel aus der Formel  $c = a - (f - d)$ .

Aus den obigen Betrachtungen wird sich ergeben, daß eine exakte Bestimmung des „schädlichen“ Schwefels auf mancherlei Schwierigkeiten stößt, doch können dieselben dadurch umgangen werden, daß man den schädlichen Schwefel nicht nach einer der beiden erwähnten Differenzmethoden, sondern durch direkte Bestimmung des Zinksulfatschwefels ( $d$ ) und des Sulfidschwefels ( $e$ ), also aus der Summe  $d + e$  in folgender Weise ermittelt:

**Zinksulfatschwefel.** Man extrahiert in einem  $\frac{1}{4}$  l-Kolben 25 g des Röstgutes mit warmem Wasser, füllt nach dem Erkalten mit Wasser auf, filtriert und bestimmt in 200 ccm des Filtrats das Zink (plus eventuell mitgelöstes Cadmium) nach der Schaffner'schen Methode. — 65,4 Teile Zink entsprechen 32,06 Teilen Schwefel als Zinksulfat vorhanden.

**Sulfidschwefel.** 2—3 g Röstgut werden nach V. Hassreidter und P. Van Zuylen (Bull. Soc. chim. Belgique 18, 11. 12.)\*) mittels Zinnchlorür-Salzsäure (30 g chem. rein Zinn in 1 l Salzsäure 1.19 gelöst) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben kochend gelöst und der quantitativ in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch eine mit 30—40 ccm Bromsalzsäure beschickte Zehnkugelhöhre geleitet, wobei die Umsetzung in Schwefelsäure stattfindet.

Bromsalzsäure ist dem Wasserstoffsuperoxyd vorzuziehen, weil erstere gestattet, den Verlauf der Oxydation im Zehnkugelhöhre, die sich durch allmähliche Entfärbung des Oxydationsmittels kundgibt, zu verfolgen, und man daher stets in die Lage gesetzt ist, zu erkennen, ob das Oxydationsmittel im Überschuß vorhanden war. — Nach Entfernung des überschüssigen Broms und annähernde Neutralisation der Salzsäure mittels Natriumcarbonat, wird die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid gefällt,

Abgesehen davon, daß wir durch die eben kurz beschriebenen Bestimmungen des Zinksulfat- und Sulfidschwefels in die Lage gesetzt sind, den für den Zinkhüttenmann schädlichen Schwefel in exakter und verhältnismäßig rasch auszuführender Weise zu bestimmen, hat die getrennte Bestimmung dieser Schwefelverbindungen noch den Vorteil, daß sie dem Rösthüttenmann gewisse Fingerzeige gibt, ob und wie er seine Röstung abzuändern hätte. — Ein hoher Prozentgehalt an Zinksulfatschwefel besagt z. B., daß die Temperatur auf der letzten Etage nicht hoch genug ist, oder daß zuviel Luft in den Ofen tritt; ein hoher Prozentsatz an Sulfidschwefel würde darauf hindeuten, daß lokale Schmelzung von Sulfiden stattgefunden habe (welche später äußerst schwer zu entschwefeln sind), daß das Röstgut nicht genügend durchgearbeitet wurde, oder daß Luftmangel im Ofen herrscht. — Also auch vom rein praktischen Standpunkt dürften die oben vorgeschlagenen getrennten Bestimmungsmethoden einigen Wert haben.

## Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen).

Von Dr. ERNST RÜST-St. Gallen, Schweiz.

(Eingeg. d. 28./12. 1905.)

Die Bestimmung des sog. festen Formaldehyds nach der Wasserstoffsuperoxydmethode zeigt, sowohl in der von Blank und Finkenbeiner<sup>1)</sup> angegebenen, als auch in der von Wolff<sup>2)</sup> modi-

\*) S. auch diese Z. 18, (R) 1777 (1905).

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 31, 2979 (1898).

<sup>2)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1900, 78.