

Die Versuche 1—13 zeigen, daß die Menge der zugesetzten Ammoniakflüssigkeit und Essigsäure in erheblichem Maße wechseln kann, unbeschadet des Resultats. Vers. 14, 15 und 18, bei denen die salpetersaure Lösung unmittelbar zur Verwendung kam, gaben etwas zu hohe Werte. Hingegen scheint es nach den Vers. 16 und 17 überflüssig, nach dem Ammoniakzusatz, wie L o w vorschreibt, 1 Minute zum Sieden zu erhitzen, wenn man die Oxyde des Stickstoffs durch Eindampfen aus der Lösung entfernt hat. Demgemäß werden auch bei Zusatz von festem Ammoniumacetat richtige Werte erhalten.

Mülhausen i. Els., Januar 1906.

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

Von V. HASSREIDTER-TROOZ.

(Fortsetzung zu Seite 138.)

(Eingeg. 2./2. 1905.)

Die nachstehende Tabelle bringt die für den Röstprozeß in Betracht kommenden Gehalte an Totschwefel, Blei, Kalk, Magnesia, Baryt, Zinksulfatschwefel und Sulfidschwefel von zehn in verschiedenen Rösthütten (A—F) gerösteten Blendesorten. Zum besseren Verständnis der darin enthaltenen Daten möge unter Bezugnahme auf das S. 137 ff. bereits Gesagte noch folgende Erläuterung dienen:

Alle zehn Blendesorten stammen aus Hütten, welche Röstmuffelöfen betreiben und ihre Röstgase in Schwefelsäure überführen.

Der Totschwefelgehalt (a), Spalte 7 (s. untensteh. Tab.), wurde stets durch Schmelzen der Abbrände mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat, Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Filtrieren, Ansäuern mit Salzsäure, Verkothen jeglicher Spur Chlor (Indikator Methylorange) und Fällen mittels Bariumchlorid bestimmt.

Spalte 8 bringt die Summe des dem Blei, dem Kalk, der Magnesia und dem Baryt entsprechenden Schwefels (b) unter der Annahme, daß diese Körper vollständig in Sulfate übergeführt sind.

Spalte 9 zeigt den unter obiger Annahme berechneten „schädlichen“ Schwefel, demnach  $a - b$ .

Spalte 12 endlich bringt die Summe des durch direkte Bestimmung ermittelten Zinksulfatschwefels (d) und Sulfidschwefels (e), also den direkt ermittelten schädlichen Schwefel.

Die obige Zusammenstellung gibt zu folgenden Betrachtungen Anlaß: Wenn die Annahme, daß alles Blei usw. sich beim Rösten vollständig in Sulfat verwandelt, richtig wäre, so dürften die Werte der Spalte 9 nie einen negativen Wert annehmen, und es müßten die Zahlen dieser Spalte identisch mit jenen der Spalte 12, d. h. es müßte  $a - b = d + e$  sein. — Dies ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, um so weniger der Fall, je höher die Gehalte an Blei und Magnesia steigen. In ganz eklatanter Weise tritt dies bei den Blenden VII, VIII, IX und X hervor, wo die Differenz  $a - b$  („schädlicher Schwefel“) sogar einen negativen Wert aufweist. — Die zwischen den Zahlen der Spalten 9 und 12 bestehenden Differenzen betragen für die vier in letzter Linie betrachteten Blendesorten 1,06%, 1,07%, 4,97%, 2,11% „schädlichen“ Schwefel; Beträge, die gewiß, selbst bei technischen Bestimmungen, als enorm zu bezeichnen sind.

Die Blendesorte X, welche nach den Ergebnissen der Spalte 9 als vorzüglich geröstet anzusehen wäre, zeigt dennoch durch direkte Analyse 2% Sulfidschwefel, ist also entschieden sehr ungenügend abgeröstet.

Außerdem sehen wir aus den Ergebnissen der Spalten 10 und 11, daß dieselben einen direkten Schluß nicht nur auf den Totalgehalt an „schädlichem“ bzw. noch „austreibbarem“ Schwefel gestatten, sondern auch den Charakter der Röstung klarstellen. So erkennt man z. B., daß die Rösthütte A die Blendesorten I und VI teilweise sulfatisierend geröstet hat, während die Rösthütte E den schädlichen Schwefel als Sulfidschwefel in den Abbränden läßt.

Behandelt man die Röstblende IX längere Zeit mit warmem Wasser, so zeigt sich, daß von den 5,70% MgO nur 0,18% MgO (als Sulfat vorhanden) in Lösung gehen, d. h. daß nur ein sehr geringer Anteil der Magnesia nach dem Rösten als Sulfat vorhanden war. Ähnlich war das Verhältnis bei Blende X, welche von ihren 2,70% MgO nur 0,53% in Form von  $MgSO_4$  an Wasser abgab<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Um allen Einwänden zu begegnen, sei bemerkt, daß in der betreffenden Rohblende die

Blende- sorte	Röst- hütte	% Pb	% CaO	% MgO	% BaO	% Total- S a	% S berechnet aus PbSO <sub>4</sub> etc. 8	% a-b 9	% Zinksulfat- S d 10	% Sulfid- S e 11	d+e 12
I	A	2,78	2,38	0,54	—	3,18	2,22	+ 0,96	0,65	0,80	1,45
II	B	4,06	0,75	0,54	—	1,80	1,52	+ 0,28	0,40	0,08	0,48
III	C	8,89	1,00	1,00	7,62	4,39	4,34	+ 0,05	0,05	0,05	0,10
IV	B	7,23	1,50	1,08	13,47	5,67	5,64	+ 0,03	0,57	0,05	0,62
V	C	3,78	1,65	0,40	—	2,40	1,84	+ 0,56	0,19	0,42	0,61
VI	A	7,86	1,35	1,04	12,47	6,55	5,43	+ 1,12	1,15	0,15	1,30
VII	B	10,92	4,42	0,65	—	3,98	4,73	— 0,75	0,27	0,04	0,31
VIII	D	11,33	1,75	0,17	—	2,13	2,89	— 0,76	0,03	0,28	0,31
IX	F	11,98	2,88	5,70	—	3,14	8,06	— 4,92	0,05	0,00	0,05
X	E	1,50	8,45	2,70	—	7,10	7,22	— 0,11	0,00	2,00	2,00

Was das Verhalten des Bleies betrifft, so kann aus den Analysenergebnissen der Blenden VII, VIII, IX und X abgeleitet werden, daß ungefähr 55—75% des anwesenden Bleies als Sulfat im Röstgut existieren. — Bei der wechselnden Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Blenden, in Anbetracht der durch die Ofenkonstruktion bedingten Verschiedenheiten in der Durchführung des Röstprozesses, des wechselnden Quarzgehaltes der Blenden, dessen Wechselwirkung in bezug auf Bleisulfat bereits erwähnt wurde, muß es wohl ausgeschlossen erscheinen, engere Grenzen hinsichtlich der Sulfatisierung der in Rede stehenden Elemente zu ziehen.

Zur Ermittlung des „schädlichen“, bzw. „noch austreibbaren“ Schwefels bleibt uns demnach nur die Wahl zwischen der Extraktionsmethode (Anwendung von Ammoniumacetat oder Salzsäure), mittels welcher  $PbSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$  und  $CaSO_4$  in Lösung gebracht werden sollen, und der direkten Bestimmung des Zinksulfatschwefels und Sulfidschwefels. Bei ersterer muß der in Lösung übergegangene Sulfatschwefel (f) bestimmt und vom Totschwefelgehalt (welcher in diesem Falle auf nassem Weg zu bestimmen ist) abgezogen werden. Außerdem ist der Zinksulfatschwefel separat zu bestimmen, wobei in Lösung übergegangenes Kadmium und Mangan zu berücksichtigen ist. — Diese Methode erfordert drei Bestimmungen und weist die bereits eingangs erwähnten Schattenseiten der Differenzmethoden auf. Dennoch sei hier ein Beispiel angeführt, was die „Extraktionsmethode“ im Vergleich zur direkten Bestimmung von Zinksulfatschwefel und Sulfidschwefel leistet. Die untersuchten Blendeabbrände waren an Blei arm:

a) Totschwefel (a) ..... 1,95% S  
mit Ammoniumacetat extrahiert (f) ..... 0,90% S  
Zinksulfatschwefel ..... 0,01% S  
also schädlicher Schwefel (c) = a—(f—d) = **1,06%**  
β) mit Salzsäure extrahiert (f) 0,97 S  
Zinksulfatschwefel ..... 0,01% S  
also schädlicher Schwefel (c) = a—(f—d) = **0,99%**

#### Direkte Bestimmung:

Zinksulfatschwefel (d) ... 0,01% S  
Sulfidschwefel (e) ..... 0,92% S  
also schädlicher Schwefel (c) = d + e = **0,93%**

Wenn wir demnach Mittel und Wege besitzen, den in einer gerösteten Blende noch verbleibenden, vom Standpunkte des Zinkhüttenmannes „schädlichen“, von jenem des Säurefabrikanten „noch austreibbaren“ Schwefel durch direkte Ermittlung von Zinksulfatschwefel und Sulfidschwefel oder durch die (weniger einwandfreie) Extraktionsmethode festzustellen, so dürfte es andererseits unverhältnismäßig schwieriger sein, den für den Säurefabrikanten „nutzbaren“ Schwefel einer ihrer Zusammensetzung nach bekannten Rohblende genauestens zu ermitteln, und harret diese Frage vorläufig noch ihrer Lösung.

Magnesia als Carbonat vorhanden war, demnach in einer Verbindung, welche die vorübergehende Sulfatisierung nicht ausschließt.

## Die neuesten Fortschritte im Bleikammerprozeß.

Von Dr. THEODOR MEYER.

(Eingeg. den 12./2. 1906.)

Der von F. L ü t y auf der Hauptversammlung in Bremen gehaltene Vortrag: „Der neueste Fortschritt beim Bleikammerprozeß und sein Einfluß auf die Ökonomie der Schwefelsäuregewinnung“<sup>1)</sup> hat zum Erscheinen einer größeren Reihe anregender Veröffentlichungen<sup>2)</sup> Anlaß gegeben, deren Zahl wohl noch nicht als abgeschlossen anzusehen ist. Inzwischen sehe auch ich mich veranlaßt, nachdem wiederholt das Tangentialkammersystem und sein Verhältnis zu den verschiedenen streitigen Fragen in die Diskussion gezogen worden ist, meinen Standpunkt zu den letzteren in Kürze darzulegen.

Bereits im unmittelbaren Anschluß an den L ü t y schen Vortrag hatte ich Anlaß genommen, einer darin gemachten Angabe, die zu kontrollieren ich in der Lage war, entgegenzutreten<sup>3)</sup>; die am gleichen Orte abgedruckte Erwiderung L ü t y s ist, wie ich bei dieser Gelegenheit erwähnen muß, in der Versammlung tatsächlich nicht gemacht worden.

Es handelte sich um die Behauptung L ü t y s (S. 1261), daß ein „nach dem N i e d e n f ü h r schen Verfahren in Betrieb gegangenes Schwefelsäuresystem, das in demselben Gesamtarrangement und Dimensionen wie das mit Fig. 3 illustrierte ausgeführt wurde und sich von letzterem nur dadurch unterscheidet, daß bei ihm die Gase nicht tangential, sondern von der Decke aus eingeführt wurden, das völlig gleiche Bild des Arbeitsverlaufes und der Produktionsleistung zeigt“, wie jene Tangentialkammeranlage, welche von H. H. N i e d e n f ü h r erbaut, von G. S c h l i e b s in Betrieb gesetzt ist, und nach des ersteren Angabe 12 kg 50°ige Säure pro Kubikmeter produziert hat.

In seiner oben verzeichneten Abhandlung vermeidet H. H. N i e d e n f ü h r ein Eingehen auf dieses System, dagegen aber zieht er das Tangentialsystem nach L ü t y s Fig. 3 in einen anderen Vergleich, nämlich mit einer „völlig heterogen konstruierten“ französischen Anlage, wahrscheinlich Wattrelos bei Roubaix, die in der Hauptsache aus vier Rektangulärkammern besteht (S. 63). Ich muß einen derartigen Vergleichsversuch als unwissenschaftlich zurückweisen, nehme aber daraus Veranlassung, auf die in Bremen nur kurz gemachte Andeutung zurückzukommen. Ich besitze authentische Mitteilungen über das von L ü t y erwähnte Rundkammersystem ohne Tangentialprinzip<sup>4)</sup> und erkläre auf Grund derselben:

<sup>1)</sup> Diese Z. 18, 1253 (1905).

<sup>2)</sup> E. W. K a u f f m a n n, diese Z. 18, 1628 (1905); H. R a b e, diese Z. 18, 1735 (1905); M. N e u m a n n, diese Z. 18, 1814 (1905); G. S c h l i e b s, diese Z. 18, 1900 (1905); H ü p p n e r, diese Z. 18, 2001 (1905); H. H. N i e d e n f ü h r, diese Z. 19, 61 (1906); H a r t m a n n und B e n k e r, diese Z. 19, 132 (1906).

<sup>3)</sup> Diese Z. 18, 1263 (1905).

<sup>4)</sup> Wenn dies System auch nicht mit Namen genannt ist, so steht seine Identität doch eindeutig fest, denn es gibt — oder gab bis Juni 1905 — kein zweites derartiges System.