

lichen Naphtolsulfonsäuren, die  $\beta$ -Oxynaphtoesäure, Nitro-m-phenylendiamin und dessen Disulfonsäure, für gelbe Lacke die Phenylmethylpyrazolone, die in letzter Zeit, wohl infolge der Verbilligung des Acetessigesters, in verstärktem Maße als Azokomponenten benutzt werden, ebenso wie auch die Indole. Die Anforderungen, die an derartige Lacke gestellt werden, sind außerordentlich mannigfaltig, je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, ob zum Anstrich von Holz oder zur Herstellung von öl- oder spritlöslichen Farben, oder zum Buch- und Steindruck, oder für die Tapeten- und Papierfärberei und dgl. Die schon seit längeren Jahren aus den gewöhnlichen Ponceaux gebildeten Lacke erweisen sich in der Regel nicht als genügend lichtecht, was z. B. bei ihrer Verwendung im Tapetendruck sehr störend hervortritt. Die in neuerer Zeit hergestellten Lacke weisen in dieser Richtung wesentliche Fortschritte auf, so daß die Teerfarbstoffe wie im Zeugdruck, so auch im Buch-, Stein- und Tapetendruck die anorganischen Verbindungen, deren Anwendung in hygienischer Hinsicht bisweilen nicht unbedenklich erscheint, zu verdrängen beginnen.

(Schluß folgt.)

## Praktische Beiträge zur Bleikammertheorie.

Von Fabrikdirektor Dr. SIEGMUND LITTMANN.

(Eingeg. d. 17./4. 1906.)

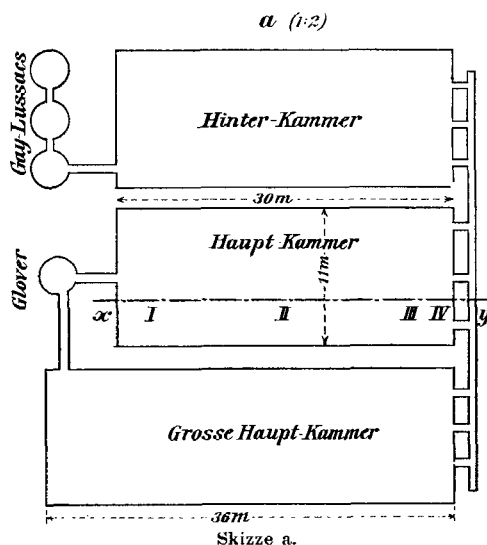
Anläßlich Ausschaltung einer Hauptkammer behufs Reparatur derselben, oblag mir ungefähr vor Jahresfrist die Pflicht, den weiter arbeitenden Teil des Systems nach Möglichkeit produktiv zu gestalten. Die Gelegenheit kam mir auch willkommen, um eine Reihe von längst projektierten Versuchen auszuführen, über welche ich teilweise bereits in meinen jüngst veröffentlichten Studien über das „Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe“<sup>1)</sup> Mitteilungen machte. — Gewissermaßen als Fortsetzung derselben soll nun auch über die Resultate einer Versuchsreihe zur Beurteilung der Bleikammerreaktionen selbst berichtet werden. Diese war bereits vor Jahresfrist in dem hier dargelegten Maße vollständig beendet; ich zögerte mit der Publikation, da ursprünglich eine allgemeine Erweiterung geplant war, woran mich jedoch Berufstätigkeit verhinderte. — Obwohl sich nun die Versuche nur im bescheidenen Rahmen bewegen, und deren Ergebnisse auch von bereits bekannten Tatsachen kaum abweichen, erschien mir eine Veröffentlichung doch nicht für überflüssig: müssen ja bedauerlicherweise noch so manche Widersprüche entwirrt werden, bei welchen es dem Praktiker oft ganz unerklärlich erscheint, warum bezüglich so einfacher Fragen die Theorie noch immer kein unanfechtbares Positivum, ja nicht einmal annäherungsweise eine Norm schaffen konnte.

Von ausführlichen Literaturangaben habe ich abgesehen, da ja diesbezüglich nahezu verschwende-

risch ausgestattete Werke zur Verfügung stehen (Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Trautz<sup>2)</sup>), Zur physikalischen Theorie des Bleikammerprozesses).

Der von mir eingeschlagene Weg war der, daß ich an zahlreichen bestimmten Orten ein und desselben Längsschnittes im Innern einer Hauptkammer, aber unter verschiedensten Betriebsbedingungen, die daselbst gebildete Säure in Glasgefäßen auffing. Lunge hält diese Beobachtungsweise für verfehlt. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sollen selbst dafür sprechen, ob sie wirklich wertlos ist zur Beurteilung der Reaktionen in den Kammern, oder ob etwa dieser Weg bei zielbewußter Anordnung nicht weitgehenderen Einblick gestattet und auch einwandfreier ist, als Gasanalysen und Temperaturbestimmungen allein. Allerdings könnte man leicht auf Irrwege geraten oder zu ganz entgegengesetzten Resultaten kommen (H. A. Smith, Mactear usw.), wenn man etwa aus der aufgefangenen Säuremenge und dem Nitrogehalt allein Schlüsse ziehen wollte, ohne entsprechende Kontrolle und Heranziehung sonstiger qualitativer und quantitativer Beobachtungen, hauptsächlich aber faktischer Betriebsergebnisse der unter verschiedenen Bedingungen arbeitenden Kammer.

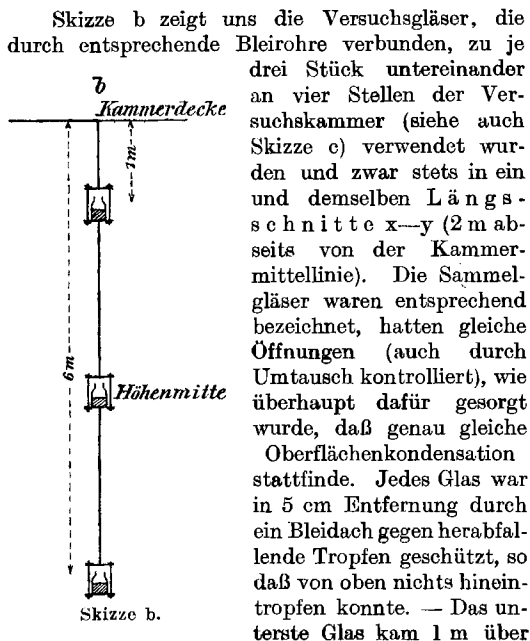
Um langwierige Beschreibungen der Versuchsreihe zu umgehen, möchte ich beistehende Skizzen zu Hilfe nehmen und gleichzeitig für die später folgenden Diagramme einige Bezeichnungen einführen.



Skizze a zeigt die Anordnung des Gesamtsystems. Hiervon ist die Mittelkammer als Versuchskammer benutzt worden. Die Kammern sind wohl etwas breiter (11 m), als man sie zurzeit baut, zeigen aber sonst nichts Anormales. Die Versuchskammer ( $7 \times 30 \times 11 \text{ m} = 2300 \text{ cbm}$ ) ist genau so groß, wie die darauf folgende Hinterkammer. Für unsere Versuche kommt eigentlich nur dieses Zweikammersystem in Betracht; allerdings ist in diesem Falle die Hinterkammer etwas zu groß. Es sind drei große, gut arbeitende Gay-Lussacs mit Koksfüllung vorhanden, also in jeder Beziehung mehr als ausreichend.

1) Diese Z. 19, 1039 (1906).

2) Z. physikal. Chem. 47, 513 (1904).



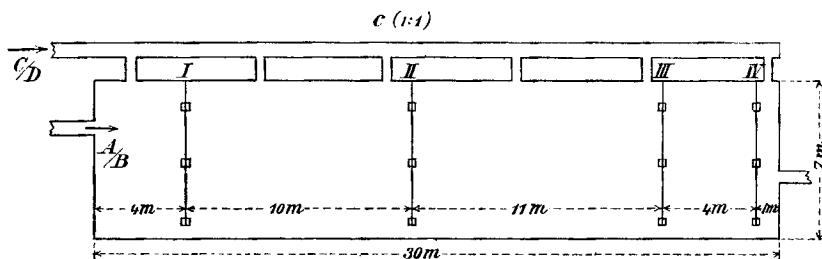
Skizze b.

Kammerboden („unten“), das mittlere genau in „Höhenmitte“, das oberste wurde 1 m unter der Kammerdecke angebracht („oben“). Die Entfernung der

(Versuch C verunglückte insofern, als von 12 Gläsern 5 nicht unversehrt herausgezogen werden konnten; diese unvollständigen Daten habe ich auch nicht berücksichtigt, sie erwiesen sich aber seinerzeit als nützlich, um für den Versuch D die Gasverteilung der ganzen Kammerlänge nach so zu regulieren, daß stabilere Verhältnisse geschaffen wurden.)

Versuch D und B — beide bei intensiverem Betriebe ausgeführt — unterscheiden sich also nur durch die verschiedene Gaszuleitung. B hingegen ist dem Versuche A gegenüber als forzierter Betrieb zu betrachten. Beim Vergleiche sind somit A—B, ferner B—D gewissermaßen zusammengehörig; auch ist die durch die programmäßige Anordnung selbst geschaffene gegenseitige Kontrolle genügend.

Der Zeitpunkt (März—April) war zur Ausführung der Untersuchungen insofern günstig, als Außenzustände keine merklichen Schwankungen verursachten. Vor Beginn jedes Versuches wurde mehrere Tage dafür gesorgt, daß die entsprechenden Betriebsverhältnisse sich ganz konstant und stabil gestalteten. Alle 12 Gläser kamen gleichzeitig in die Kammer, blieben gleich lange drinnen (60 Stunden und zwar stets 3 Nächte und 2 Tage); während der Versuchszeit war für peinlichste Gleichmäßigkeit des Betriebes gesorgt. Nach Verlauf von 60 Stunden wurde der Inhalt der behutsam herausgenommenen



Skizze c.

4 Öffnungen zum Einlassen der Gläser ist aus der Skizze c ersichtlich: I. bedeutet 4 m von der vorderen Stirnwand („Eintrittszustand“), II. Längsmitte („Mitte“), III. 5 m von der hinteren Stirnwand („Ende“), IV. 1 m von der hinteren Stirnwand („Austritt“).

Es wurden insgesamt folgende vier Versuche ausgeführt:

**Versuch A:** Alle drei Kammern im Betriebe; der Versuchskammer fällt nur mäßige Arbeit zu; einfache seitliche Gaszuleitung („mäßiger“ Betrieb).

**Versuch B:** Große Hauptkammer behufs Reparatur ausgeschaltet; Versuchskammer arbeitet forzierter („forzierter“ Betrieb).

**Versuch C und D:** Ebenfalls nur zwei Kammern, ganz genau dieselben Betriebsbedingungen, also unveränderte Kiescharge, Zugverhältnisse, und insbesondere genau dieselbe Salpeterzirkulation wie bei B, aber der größte Teil des Eintrittsgases wurde der Versuchskammer, durch 6 Stützen oberhalb der Decke und bis ganz an das Ende der Kammer, verteilt zugeführt (siehe Skizze c), wie dies ja in Praxi häufig, wenn auch meistens nicht bis ganz an das Ende der Kammer anzutreffen ist („Gasverteilung“).

und verschlossenen Gläser bezüglich Konzentration, Gewicht, Nitrogehalt, Farbe, Selen, Eisen usw. genauestens bestimmt. Als Mitbehelf wurden Temperaturen und Gehalt an  $\text{SO}_2$  an den betreffenden Stellen der Kammer teilweise auch mitbestimmt.

Die Nitrobestimmung der Säuremuster erfolgte in üblicher Weise, jedoch mit  $\frac{1}{10}$ -n. Chamaeleonlösung, und die relative und absolute Richtigkeit wurde durch Herrn Chemiker M. Schlesinger, welcher mich überhaupt in eifrigster Weise unterstützte, auch mit Hilfe des Nitrometers größtenteils kontrolliert; daneben mußte der  $\text{SeO}_2$ -Gehalt stets berücksichtigt und in Abzug gebracht werden.

Die Resultate aller drei ungestört vollendeten Versuche (A, B, D) habe ich in Diagrammen zum Ausdruck gebracht, daneben die wichtigsten Betriebsdaten des betreffenden Versuches. Behufs besserer Übersicht bekamen die Diagramme eine etwas gedrängte und vielleicht ungewöhnliche Anordnung. Ich muß daher einige Erklärungen vorausschicken (siehe S. 1180).

Die drei Versuche sind untereinander angeordnet, jeder in 4 Kolonnen von links nach rechts (entsprechend der Gasrichtung von vorn nach hinten), deren erste links, die Ergebnisse im unteren Teil

(1 m über dem Boden), die zweite jene in der Höhenmitte, die dritte im oberen Teil der Kammer zum Ausdruck bringt, während die rechte Kolonne Durchschnittsergebnisse aus den einzelnen Vertikallinien darstellt, außerdem vergleichshalber auch den Nitrogehalt der Bodensäure. Ich habe dies übrigens in den am Kopfe der Kolonnen befindlichen Feldern auch graphisch besser zu versinnlichen getrachtet. Die gezogenen Linien bedeuten überall die Säuremengen, die unteren punktierten hingegen den Nitrogehalt. Behufs besseren Vergleichs wurden auch Durchschnitte jedes Diagramms gezogen (strichpunktierte Linien); aus den oberhalb der letzteren befindlichen Zahlen ist die Originalkonzentration der aufgefangenen Säuren in Bé.<sup>o</sup> ersichtlich (in je einer Horizontalrichtung waren untereinander so minimale Abweichungen, daß ich nur Durchschnittsgrade angab). Die Säuremengen sind sämtlich auf 50° Bé. umgerechnet, der Nitrogehalt hingegen in cem  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatverbrauch (per 100 g 50er Säure) ausgedrückt, was sich auf dem Diagramme, ohne sinnstörend zu wirken, gut vereinigen ließ. Der links angebrachte Maßstab versinnlicht demnach die Säuremenge in Gramm und den Nitrogehalt in Kubikzentimetern; mit Zuhilfenahme desselben lassen sich somit die gefundenen absoluten Daten stets bestimmen. So findet man z. B. aus der linken Kolonne des Versuches A (mäßiger Betrieb), daß in dem unteren Teil der Kammer und in der Mitte derselben die aufgefangene Säure, auf 50° Bé. umgerechnet, eine Menge von 296 g ergab, von welcher 100 g 38 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Chamäleonlösung entfärben konnten; als Durchschnittszahl aus allen vier unteren Säuremustern ergeben sich 240 g Säure (50° Bé.) mit einer durchschnittlichen Konzentration von 55,5° Bé. Bemerkt sei, daß die Verbindungslinien eigentlich nicht wirklich gefundene Werte andeuten; doch hätte sich die Sache weniger gut veranschaulichen lassen, wenn nur die an den vier Punkten der Kammerlänge nach gesammelten Säuren zum Ausdruck gebracht worden wären. Das Ab- und Aufsteigen der Gewichts- und Nitroselinien zwischen den Sammelpunkten dürfte übrigens von der Wirklichkeit wenig abweichend sein, wenn auch nicht so regelmäßig, wie es durch gerade Linien versinnlicht werden mußte. Überall, wo Kreuze (+) angebracht sind, soll je nach Anzahl derselben eine Dunkelfärbung der Säure (gelbbraun, braun, bis rotbraun) angedeutet sein; so bedeutet z. B. das einfache Zeichen bei A, daß die im Zentrum unten gewonnene Säure gelb, diejenige des Versuches D mit drei Zeichen, daß die Säure beim Austritt oben eine tief rotbraune Farbe aufwies. Alle nicht bezeichneten Säuren waren farblos resp. schwachgrün. Um die Übersicht nicht zu erschweren, habe ich von einer graphischen Darstellung der gefundenen Selenmengen abgesehen.

Bei den Betriebsdaten, die keiner sonderlichen Erklärung bedürfen, sei bemerkt, daß diese nicht nur auf die Versuchszeit von 60 Stunden, sondern gewöhnlich auf 5—6 Tage Bezug haben.

Bei „Nitrose“ bedeutet die erste Zahl den Gehalt der Betriebsnitrose an  $\text{NaNO}_2$  am Anfang, die zweite jenen am Ende des Versuches; im Verlaufe des Versuches D hat sich somit die Betriebsnitrose von 1,60 auf 1,89%  $\text{NaNO}_2$  gebessert

und zwar als Folge der Arbeitsweise selbst. Schon der unvollständige Versuch C erwies, daß man hierbei weniger Salpeter braucht. Nichtsdestoweniger wollte ich die Salpeterzirkulation nicht ändern, um mit B identische Verhältnisse aufrecht zu erhalten. Im allgemeinen ist die Salpeterzirkulation ziemlich groß. Die Produktionszunahme bei D, mit dem langen Verteilungsrohr, kann keinesfalls dem Umstande zugeschrieben werden, daß durch dieses Rohr etwa der Kammerraum wesentlich vergrößert worden wäre, denn es handelt sich nur um eine Vergrößerung von 0,4%. Das Rotwerden der Bodensäure beim Versuche D durch ausgeschiedenes Selen ist ebenfalls eine Folge dieser Arbeitsweise. Im übrigen wurde immer möglichst gleichmäßiger Kammerstand von etwa 290 mm und die Bodensäure stets auf 53,5° Bé. gehalten. Die Tropfsäuren zeigten durchschnittlich 49,0° Bé. Die Kammer wurde ausschließlich mit Dampf gespeist; im Verlaufe des Versuches C zeigte sich, daß die nunmehr stärker arbeitende Kammer größeren Dampfbedarf hat, es mußte somit für D noch eine Dampfinkjektion aufmontiert werden. — Im ganzen Systeme war schwacher Unterdruck vorhanden.

Welche tatsächlichen Resultate ergeben sich nun aus unseren Diagrammen und den Betriebsdaten?

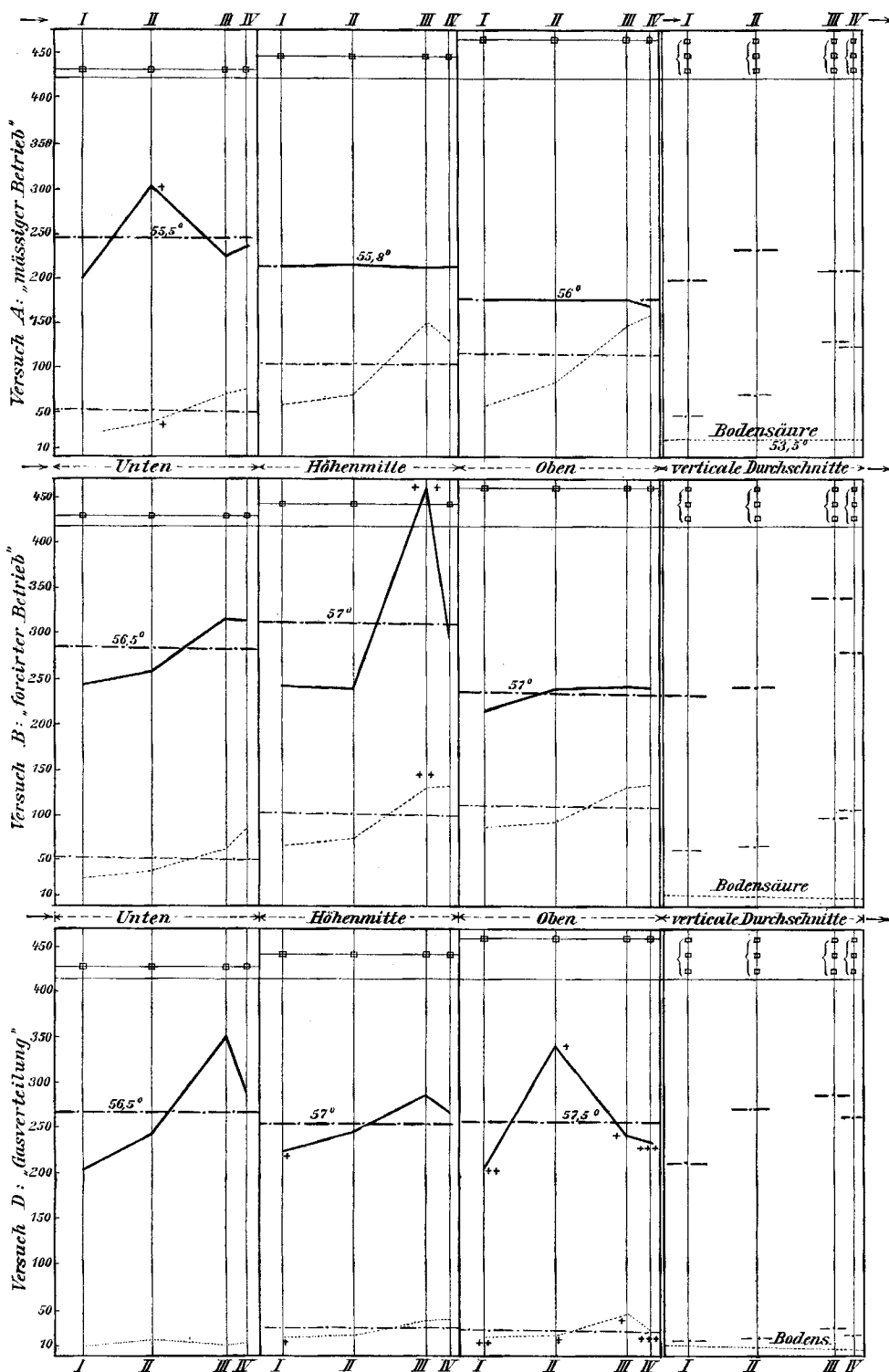
Die Konzentration der aufgefangenen Säureproben ist durchwegs höher (55,5—57,5° Bé.), als jene der Bodensäure (53,5°) oder gar der Tropfsäure (49°). Die schwächsten Säuren finden sich stets unten, aber auch hier sind dieselben, sogar in unmittelbarer Nähe der Bodensäure, um 2—3° Bé. stärker als letztere<sup>3)</sup>; in Höhenmitte und oben waren die Konzentrationsgrade voneinander sehr wenig abweichend. Die relativ stärksten Säuremuster bei D (Gasverteilung) zeigten trotzdem einen sehr guten Denitrierungsgrad, enthielten kaum mehr nitrose Verbindungen als die Bodensäure selbst. Dieselben sind ferner bedeutend besser denitriert als die noch dazu etwas schwächeren Säuren von A oder B, so daß der durchschnittliche Minimalgehalt an nitrosen Verbindungen bei den Versuchen mit gewöhnlicher Gaszuleitung größer ist, als der absolute Maximalgehalt bei D.

Die Gewichtsmengen der Säuremuster variierten mehr oder weniger auch innerhalb ein und desselben Versuches, sowohl in horizontaler als vertikaler Richtung. Ausnahme hiervon machen die oberen und mittleren Diagramme des Versuches A und das obere des Versuches B, woselbst das Diagramm mit der Durchschnittslinie beinahe zusammenfällt, d. h. bei den Versuchen A und B mit einfacher Gaszuleitung wurde je im oberen Horizontalschnitt (bei mäßiger Arbeit auch in der Höhenmitte) beinahe überall dieselbe Menge Säure aufgefangen, als ob in diesen höheren Regionen überall gleichviel produziert worden wäre, also im Eintrittszustand soviel, wie in der Mitte und auch am Ende der Kammer. Aber gerade in diesen gleichmäßig arbeitenden Teilen zeigt uns das Diagramm einerseits die absolute Mindestproduktion, andererseits den höchsten Gehalt an nitrosen Verbindungen im Rahmen des betreffenden Versuches. Fassen wir die Durchschnittslinien ins

<sup>3)</sup> Durch spezielle Versuche nachgewiesen.

Auge, so sehen wir bei mäßigem Betrieb (A) stetige Abnahme der Produktion von unten nach oben, also die kleinste Produktion oben und Meistproduk-

sind die diesbezüglichen Unterschiede kaum nennenswert, d. h. bei diesem Versuch herrscht in den drei geprüften Horizontallinien durchschnittlich



tion unten; beim forzierten Betriebe B ist letzteres wohl in der Höhenmitte der Fall, aber Mindestproduktion ist ebenfalls oben. Bei Gasverteilung D

beinahe vollkommene Gleichförmigkeit. Die forzierten Betriebe D und B zeigen Produktionszunahme von vorn nach hinten (siehe rechte Ko-

lonne<sup>4)</sup>, bei mäßigem Betriebe ist diesbezüglich ein Erschlaffen der Reaktion zu sehen. Betrachten wir die stabileren Regionen der Kammer, Mitte und Ende<sup>5)</sup>, so zeigt sich in den einzelnen Vertikallinien, daß meistens in den untersten der drei Gläser mehr Säure gefunden wurde als in der Höhenmitte oder oben, hingegen sind die diesbezüglichen Verhältnisse sowohl im Eintrittszustand, noch mehr aber beim Versuche mit Gasverteilung oft auch umgekehrt, d. h. die oberen Gläser enthalten mehr Säure als die darunter befindlichen. Auf Abweichungen und auffällige Mehrproduktion an einzelnen Stellen — Knotenpunkte — sei hier aufmerksam gemacht; es soll darauf noch zurückgekommen werden<sup>6)</sup>.

Sämtliche Säuremuster zeigten mehr oder weniger Gehalt an nitrosen Verbindungen, wie bereits teilweise besprochen. Ob der Betrieb mäßig oder forziert war (A und B), stets ergab sich eine gleichmäßige und starke Zunahme von vorn nach hinten und von unten nach oben. Also der Maximalgehalt an Nitrose ist immer oben und hinten, der niedrigste unten und vorn, je nachdem man Vertikal- resp. Horizontalschnitte betrachtet. Selbst im günstigsten Falle ist hierbei der Nitrogehalt im Innern der Kammer wesentlich höher, als jener der Bodensäure; bei Gasverteilung (D), wo überhaupt diesbezüglich durchweg sehr große Gleichmäßigkeit und gute Denitrierung herrscht, kann dies nicht behauptet werden<sup>7)</sup>, d. h. bei den Versuchen mit einfacher Gaszuleitung (A und B) war nicht einmal unten, in nächster Nähe der Bodensäure, so starke Zerstörung der Nitrose zu konstatieren, wie dies bei D selbst in den obersten Partien der Fall war. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die nitrosereichsten Säuremuster das kleinste Gewicht aufwiesen, als ob an diesen Stellen direkt eine Produktionsverminderung stattgefunden hätte (mit einer einzigen Ausnahme bei B, Höhenmitte). Die graphische Darstellung bringt dies besonders bei A und B insofern sehr gut zum Ausdruck, als wir den absteigenden Gewichtslinien aufsteigende Nitroslinien entgegenkommen sehen. Bei den nitrosereicheren Versuchen A und B kann auch eine gewisse Regelmäßigkeit im Nitrogehalt beobachtet werden, nämlich die unterste Durchschnittslinie zeigt am Maßstabe beinahe genau die Hälfte Verbrauch an Chamäleon als jene in der Höhenmitte, oder bei der von letzterer wenig abweichenden oberen Linie.

<sup>4)</sup> Die geringe Abnahme beim „Austritt“ (IV) ist wegen der durch die Nähe des Austrittsrohres bedingten Abweichungen wenig maßgebend.

<sup>5)</sup> Im Diagramme müssen hier die korrespondierenden Daten der ersten 3 Kolonnen verglichen werden.

<sup>6)</sup> Bei Prüfung der angeführten Tatsachen ergibt sich, daß von oben nichts in die Gläser hereintropfte, daß aber auch die seitliche Füllung in einer zu relativen Schlußfolgerungen vollauf berechtigenden Weise erfolgen mußte.

<sup>7)</sup> Der Vorwurf, den ich mir anfangs selber machte, daß sich bei A und B in den Gläsern darum verhältnismäßig starke „Nitrose“ vorfand — bei diesen Versuchen enthielten ja einige Säuremuster noch 0,19%  $\text{NaNO}_3$  —, weil die im Glase befindliche Säure einer weiteren Denitrierung (durch  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) entzogen wurde, ist somit auf Grund der Ergebnisse von D, wenigstens relativ, unbegründet.

Ich führe ferner folgende qualitative Beobachtungen an: Jene Proben, welche bei A und B die größte Menge Säure enthielten (an den bereits erwähnten Knotenpunkten), waren gelbbraun bis braun gefärbt; die Färbung blieb monatelang unverändert, gerade so wie jene oft intensiv rotbraun und viel häufiger auftretende Farbe der Säuremuster bei Gasverteilung (D). Aus den Zeichen + der Diagramme ergibt sich, daß man bei Gasverteilung hauptsächlich oben, bei einfach forziertem Betriebe in der Höhenmitte und bei mäßigem Betriebe unten, gefärbte Säure erhält (sozusagen überall, wo man die Richtung des mehr oder weniger unveränderten Originalgasstromes annehmen könnte); mit einem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Körnchen im Originalzustande behandelt, zeigen diese Säuremuster keine so auffallend rotviolette Färbung, und auch mit  $\text{SnCl}_2$  meistens gar keine Gasentwicklung, wie die ungefärbten und nitrosereicheren Muster; es konnte ferner in ersteren durch Ferrocyankalium viel intensivere Eisenreaktion erhalten werden. Dieselben verdanken ihre Färbung der Eisenverbindung der Stickoxydisulfosäure und nicht dem Selen, wie ich dies bereits in meiner am Anfang erwähnten Abhandlung über Selen ausführlicher besprochen habe. Aus letzterer sei noch im Auszuge bekannt gegeben, daß überall, wo Bildung von Nitrosylschwefelsäure oder andererseits vorwiegend hydrolytische Zersetzung derselben stattfindet,  $\text{SeO}_2$  anzutreffen ist; also im Glover und Gay-Lussac, sowie bei gewöhnlicher Arbeitsweise im gesamten aktiven Teil der Hauptkammer, mit Ausnahme des Eintrittszustandes (Eintrittsrohr, vorderster Teil der Kammer, besonders die unteren Partien), woselbst nur Selen zu finden ist. Bei Gasverteilung (Versuch D) findet sich bedeutend weniger  $\text{SeO}_2$ , d. h. daneben auch schon viel elementares Selen, umso mehr, je näher man dem Kammerboden kommt. Die Bodensäure selbst ist hierbei, als ob es sich um Salpetermangel handeln würde, durch ausgeschiedenes Selen rot gefärbt; man kann jedoch mit roter Bodensäure unter Umständen ständig und ökonomisch den Betrieb aufrecht erhalten; auch bieten sich hierdurch mehrfache Vorteile (Schonung der Platinapparate, größere Selenausbeute usw.). Rote Färbung einiger im Innern der Kammer aufgefangener Säuremuster, sowie nicht ganz denitrierter Gloversäure beim Erkalten stammt nicht vom Selen, sondern vom Eisen-nitrosodisulfonat.

Es erfolgten ferner separate Temperaturbestimmungen mittels Maximalthermometer, wobei sich folgendes ergab. Sowohl bei den Betrieben mit einfacher Gaszuleitung als bei Gasverteilung war immer oben, unter der Kammerdecke, höhere Temperatur als unten; der Unterschied war bei verteilter Gaszuleitung etwas größer ( $11^\circ$ ) als bei den Versuchen mit einfacher Gaszuleitung ( $8^\circ$ ). Von vorn nach hinten ergab sich die höchste Temperatur in der Mitte der Kammer; die diesbezüglichen Temperaturunterschiede, der Kammerlänge nach, waren aber ziemlich unbedeutend, ( $2-3^\circ$ ) und boten keine nennenswerten Anhaltspunkte bezüglich Fortschreiten der Reaktion. Ebenso wenig auch Gasanalysen. In der ersten Hälfte der Kammer war stets unten etwas mehr  $\text{SO}_2$  (2,5%) als oben (2,0%) gefunden, während im hinteren Teil durch die gewöhnliche Bestimmungsweise kaum

eine Abweichung konstatiert werden konnte (1,7% SO<sub>2</sub> oben und unten).

Was nun die praktischen Betriebsergebnisse anbelangt, so sei bemerkt, daß nach Ausschalten der großen Hauptkammer die Versuchskammer naturgemäß sämtliche Röstgase erhielt, wodurch dieselbe um ungefähr 45% mehr zu produzieren hatte, als bei mäßigem Betrieb A. Die Produktion stieg von 4,52 auf 6,56 kg (pro 1 cbm in 24 Stunden). Beim Versuch D sehen wir nun gegenüber dem unter ganz gleichen Umständen ausgeführten Versuch B eine weitere Produktionszunahme von 14% (von 6,56 auf 7,48 kg) zugunsten der um dieses Quantum entlasteten Hinterkammer und zwar ohne sonstiges Dazutun, ausschließlich durch die Gasverteilung. Trotzdem hatte sich andererseits der Salpeterverbrauch sehr günstig gestaltet. (B = 0,59% NaNO<sub>3</sub>-Verbrauch, D = 0,48%), wobei auch noch Anreicherung der Betriebsnitrose stattfand. Wie wir später noch sehen werden, ist dieses ökonomische Arbeiten nicht nur als Ausnahmefall zu betrachten und hauptsächlich eine Folge der besseren Absorption von nitrosen Gasen in den Gay-Lussacs. Bei Versuch D waren die Austrittsgase hinter dem Gay-Lussac farblos, während dies bei der schon stark forcierten Arbeit B nicht ständig zu erreichen war. — Trotzdem bei Gasverteilung der Kammer vorn kaum die Hälfte des Gases zugeführt wurde, zeigt das Diagramm, daß die Kammer daselbst nicht schlechter ausgeñutzt war, als bei A oder B; auch hatte sich der Prozeß ganz und gar nicht in die Hinterkammer verschleppt; letztere produzierte ja gerade bei D bedeutend weniger, trotzdem sogar die hintersten der 6 Stutzen offen waren, und somit der Versuchskammer auch an deren Ende viel frisches Gas zugeführt wurde; die etwas höhere Temperatur der 3. Kammer ist hier also nicht etwa als Folge übermäßiger Reaktion aufzufassen, sondern nur als eine Art Erbschaft. Bei den forcierten Betrieben (B—D) war überhaupt die Temperatur naturgemäß stark in die Höhe gegangen, ohne aber, wie wir gesehen haben, den Betrieb nachteilig zu beeinflussen. Es standen mir übrigens auch keine Hilfsmittel zur Erniedrigung der Temperatur zur Verfügung.

Wir wollen uns nun aus dem Gesagten ein Bild über die Vorgänge im Inneren der Kammer machen, allerdings nur auf Grund des untersuchten Längsschnittes x—y mit den daran eng angrenzenden Partien. Vor allem also die Versuche A und B, mäßiger und forciert Betrieb!

Das mit niedrigen Stickoxyden geschwängerte Eintrittsgas erleidet bald nach Betreten des erweiterten Kammorraumes, aber schon innerhalb jener Region, welche wir als Eintrittszustand zu bezeichnen pflegen, insofern eine weitgehende Entmischung, daß die aus den ersten Oxydations-(Kondensations-)produkten freigewordenen, auch spezifisch leichteren, nitrosen Gase, die Intention haben, in die Höhe zu steigen, während außer den fertigen und in Bildung befindlichen Tropfen (Nebel), auch der größte Teil der schwefligen Gase mehr nach unten, dem Kammerboden zustreben. Im Eintrittszustande erfolgt unten verhältnismäßig schwache Schwefelsäurebildung, natürlich, weil diese Zone direkt als schweflig betrachtet werden kann. Aber auch fernerhin

müssen wir die unteren Zonen als mehr schweflig auffassen, denn die Entmischung wird immer größer, gibt immer mehr und mehr Anlaß dazu, daß in den oberen Regionen eine sehr stabile nitrose Verbindung, die Nitrosylschwefelsäure, entstehen kann. Trotz vielfacher gegenteiliger Ansichten findet diese Entmischung sicherlich statt; (es liegt mir fern, eine genaue geometrische Grenzlinie konstatieren oder suchen zu wollen, obzwar dies auch nicht gerade unmöglich wäre); aber die bösen Folgen, nämlich vollständige Verarmung an Salpeter in den unteren Partien, bleiben größtenteils aus, da glücklicherweise folgende Umstände mithelfen. Die oben gebildeten Tröpfchen wahrer Nitrose (vor Aufhängen in den Gläsern müssen die „Nebel“ sicher noch viel stärker nitros gewesen sein, als im Glase selbst) müssen die untere schweflige Region beim Herabfallen passieren, werden also teilweise durch SO<sub>2</sub> denitriert (wie wir gesehen haben, fehlt es im Innern einer breiten Kammer meistens an genügendem Wasser), um schließlich mehr oder weniger weitgehenden Zerfall erst anlässlich hydrolytischer Zersetzung in der Bodensäure zu erleiden, und auch hierdurch den unteren schwefligen Regionen wesentlich zur Hilfe zu kommen. Der Bodensäure fällt hier somit eine sehr wichtige Rolle zu, da sie nitrose Gase freimacht. Die letzteren steigen aber immer und gewissermaßen auch in voreiliger Weise gegen die Decke, natürlich auch gegen das Ende der Kammer und geben somit mehr und mehr Anlaß zu noch größerer Bildung von Nitrosylschwefelsäure in den oberen Partien, da ihnen ja hier immer weniger SO<sub>2</sub> zur Verfügung steht; je weiter wir nach hinten kommen, um so prekärer gestalten sich die Verhältnisse, und ein großer Teil der schwefligen Gase wird erst nach Wiedervereinigung mit nitrosen Gasen, also im Verbindungsrohr, oder in der Hinterkammer, hier allerdings sehr schnell, endgültig aufgearbeitet. Warum nicht ganz, bei so mäßigem Betriebe, wie ihn Versuch A darstellt? Sehen wir doch, daß unsere Kammer sich bei den nächstfolgenden Versuchen als bedeutend leistungsfähiger erwies! Einfach aus dem Grunde, weil die Zersetzung der einmal gebildeten Nitrosylschwefelsäure durch SO<sub>2</sub> allein eine verhältnismäßig sehr langsame ist, und weil sie, ebenso wie die endgültige hydrolytische Zersetzung in der Bodensäure, nicht am richtigen Orte und nicht zur richtigen Zeit erfolgt. Wo die Kammer noch größere Produktionsfähigkeit besitzt (in unserem Falle oben), findet sich nicht genügend SO<sub>2</sub> vor, wo letztere nitroser Gase bedarf (unten), échappieren dieselben infolge fataler Voreiligkeit. Möglicherweise ist auch relativ weniger Sauerstoff dort, wo man solchen benötigen würde<sup>8</sup>). Die unteren Partien sind überhaupt sehr stiefmütterlich versorgt, während oben zuviel des Guten vorhanden ist. Der Prozeß erhält oder speist sich in etwas schwerfälliger Weise von unten nach oben, aber es gibt Punkte in unserem Längsschnitt, wo wir überraschend viel aber auch gefärbte Säuren gefunden haben. An diesen Knotenpunkten, die sich bei A und B nur spärlich und nie oben vorfinden, müssen nun anlässlich des

<sup>8</sup>) Durch Gasanalysen konnte dies nur sehr unvollkommen nachgewiesen werden.

Kreuzungsvorganges günstigste Mischungs- und Mengenverhältnisse vorhanden gewesen sein, und auch raschere Bildung von Säure stattgefunden haben. Beim forcierten Arbeiten B haben wir im Betriebe wesentlich bessere Resultate bezüglich Produktion erzielt, der Prozeß zog sich mehr in die Höhe und mehr nach hinten, was gar nicht überraschend ist; unsere starke Nitrose im hinteren Teil kam besser zur Geltung, als bei mäßigem Betrieb; aber auch hier zeigen die oberen Partien, bei ungenügend ausgenütztem Kammerraume, Gleichmäßigkeit in der Produktion (also keine lebhaft Störung durch  $\text{SO}_2$ ), es werden demnach auch hier durch übermäßige Bildung von Nitrosylschwefelsäure der Kammeratmosphäre nitrose Gase entzogen, die wir, um richtigen Betrieb aufrecht zu erhalten, der Kammer wohl in etwas größerem Maße zuführen mußten, die aber infolge ihrer verspäteten Wirkung resp. zu weitgehender Oxydation unsere Gay-Lussacs teilweise unabsorbiert verließen. Bei beiden Versuchen war das Austrittsgas zum Kamin gelb gefärbt. — Wir werden kaum behaupten können, daß, trotzdem die  $\text{SO}_2$  auf dem Wege bis zur halben Kammerlänge von 7,4 auf 2,5% abnahm, der erste Teil der Kammer auch wirklich dementsprechend alles aufgearbeitet hat, denn die Hauptproduktion fand ja stets im hinteren Teil der Kammer statt, und ein sehr beträchtlicher Teil fiel auch noch der Hinterkammer zu. Das Wiederaufleben der Reaktion in letzterer ist aber nur eine Folge der bereits dargelegten Entmischung und nicht die einer Verdünnung. Es ist überhaupt fraglich, ob uns die Gasanalysen auch nur ein annähernd richtiges Bild über den wirklichen Zustand jener Region geben, aus welcher das Gas abgesaugt wurde. Die unteren Partien im hinteren Teile der Kammer sind jedenfalls noch sehr schweflig, und ein Fortbestehen nebelförmiger Halbfabrikate für längere Zeit ist, wie wir sehen werden, nicht recht anzunehmen.

Fassen wir nun unseren Versuch mit Gasverteilung, D, ins Auge und vergleichen wir denselben mit dem sonst ganz gleich bedachten Versuche B! Wir hatten bei D bekanntlich vorn kaum die Hälfte unseres Gases eingeleitet und sehen, daß trotzdem im Eintrittszustande genau so viel produziert wurde als dort, wo sämtliches Gas die Kammer vorn betrat (B oder auch A). Diese Entlastung scheint der Kammer also zugute gekommen zu sein. Wollten wir etwa eine Entmischung im vorher erwähnten Sinne konstatieren, so gelingt uns dies nicht, denn ein Unterschied im Nitrosegelhalt der einzelnen Säuremuster — an und für sich nur minimal — ist kaum nachzuweisen. Die Salpeterzirkulation war genau so groß, die Konzentration der Säuremuster eher noch etwas größer als bei B, und trotzdem waren die Proben, durchwegs gut denitriert, es ist somit anzunehmen, daß hier dem Betriebe keine nützlichen nitrosen Gase entzogen wurden, d. h. hier waren nicht die Halbfabrikate und zum Teil auch die schon fertige Schwefelsäure nitros, sondern die Kammeratmosphäre selbst, und dies überall gleichmäßig. Demzufolge mußten sich die Vorgänge rascher abspielen. Wir suchen auch faktisch vergeblich nach jener trägen Gleichmäßigkeit in der Produktion, die wir bei A und B besonders in den

oberen nitrosen Regionen antrafen, und welche wir als Zeit- und Raumverlust bezeichnen müssen. Hier fallen die Durchschnittslinien viel weniger mit den Diagrammen zusammen, letztere steigen und fallen (aber weniger sprunghaft als bei B), was auf lustige Arbeit deutet. Die vielen rotgefärbten Säuren zeigen uns, daß es hier bedeutend mehr, durch günstige Kreuzung der Gase hervorgerufene, Knotenpunkte gab. Das Endresultat aber — und dies ergeben unsere Durchschnittslinien — ist dennoch, daß wir in den verschiedenen Höhen nahezu Gleiches geleistet haben, d. h. die obere, mittlere und untere Region des Innern unserer Kammer war überall nach Möglichkeit und gleichmäßig ausgenutzt, wie dies außer den Diagrammen auch die praktischen Betriebsangaben erweisen. Die Kammer hat ihre Portion überall aufgearbeitet, hier gibt es keine Halbfabrikate, kein Extramarschieren und kein auffallendes Wiederaufleben des Prozesses in der Hinterkammer. Obwohl wir sogar beim Austritt der Kammer viel frisches Glovergas zugeführt haben, mußte dieses sehr flott, beinahe momentan zu einer fertigen (gut denitrierten, ziemlich hoch konzentrierten — etwa  $57^\circ \text{Bé.}$  — auch stark rot gefärbten) Säure verarbeitet worden sein, denn unsere Hinterkammer hatte ja weniger aufzuarbeiten, als bei gleicher Beschickung bei Versuch B. Wenn auch die Nähe der hinteren Stirnwand günstig mitgewirkt hat, so wird uns diese Tatsache, sowie überhaupt der Versuch D, den Beweis erbringen können, daß, bei günstiger Veranlassung, zur physikalischen Umwandlung (Tropfen) von chemisch bereits fertiggebildeter Schwefelsäure nicht viele Meter und kein langwieriges Herumschleppen von nebelförmigen Halbfabrikaten nötig ist. Dieser Versuch — eine Art Intensivverfahren, ohne sonstige Hilfsmittel, bloß mit rationeller Gasverteilung — wird uns auch zeigen, daß sich im Innern unserer Kammer durch sehr natürliche Kontaktvermehrung, d. h. Wiederbelebung der träge gewordenen Reaktion durch frisches Gas an hilfsbedürftigen Orten, nicht nur viel raschere Vorgänge abgespielt haben, sondern, daß dabei dem hochoxydierten Zwischenprodukte, Nitrosylschwefelsäure, eine viel untergeordnete Rolle zufiel, als etwa bei den vorherigen Versuchen A und B, welche uns die übrigen nicht unbekannte Tatsache zeigten, daß die einmal gebildete Nitrosylschwefelsäure durch  $\text{SO}_2$  und auch durch mäßige Hydrolyse nicht leicht und vollkommen zersetzlich ist. Nun denn: unsere verhältnismäßig sehr starken Säuremuster bei D (es waren welche bis  $58,5^\circ \text{Bé.}$  zu finden) bedurften weder einer Zuführung von  $\text{SO}_2$ , noch einer besonderen hydrolytischen Zersetzung, denn sie waren schon von allem Anfang an genügend denitriert. Auch die Bodensäure spielte hier also eine ganz nebensächliche Rolle, und diente nur zum Ausgleich der verschiedenen konzentrierten Säuren. Wir werden sicherlich auch einen gewissen Zusammenhang aus den diesmal größtenteils rotbraun bis tiefrot gefärbten Säuren vermuten, mit jenen ähnlich gefärbten, aber nur spärlich auftretenden Säuremustern bei A und B, welche an günstiger arbeitenden Knotenpunkten zu finden waren. Die Farbe erwies sich überall als von Eisennitrosodisulfonat herrührend;

ob wir nun vorläufig annehmen, daß dessen freie Säure, die Stickoxyddisulfonsäure, beim Prozesse direkt oder als Reduktionsprodukt (aus Nitrosylschwefelsäure durch  $\text{SO}_2$  entstanden) mitgespielt hat, ist es sicher, daß bei Gasverteilung die Kammeratmosphäre überall, und zwar in dem Sinne nitros war, daß die Bildung von Nitrosylschwefelsäure gründlich gestört wurde, sicherlich nicht zum Schaden des Schwefelsäurefabrikanten! Für den Praktiker und sorgsam Behüter einer breiten oblongen Kammer ist es jedenfalls erfreulich, wenn ihm diese Kammer ohne besondere Hilfsmittel (durch einfache Hausmittel) tatsächlich um etwa 14% mehr Säure liefert, als er sonst, selbst bei stark forciertem Betrieb mit einfacher Gaszuleitung erhalten konnte. Obwohl vielleicht die Glocken beinahe weiß sind, die Tropfstellen weniger lustig arbeiten, in der Kammer auch etwas höhere Temperatur<sup>9)</sup> und ein schwacher Unterdruck herrscht, wird dies sicherlich aufgehoben, durch den Vorteil günstigen Salpeterverbrauchs (gute Absorption), daß man der Superphosphatfabrik, der Konzentration usw. weniger Salpeter zuführt, seine Platinapparate schont, mehr Selen zur Ausscheidung bringt, im Austritt keine gelben Gase entweichen sieht usw. Nicht zumindest erfreulich ist die Perspektive, daß die Kammer auch länger dauern wird, denn infolge derartiger Gestaltung des Prozesses werden nicht nur die „toten Ecken“ im Innern ausgenützt, sondern der Kammerraum ist überall von weniger hoch oxydierten nitrosen Gasen ausgefüllt, welche nicht zuerst Nitrosylschwefelsäurebildung veranlassen, damit diese dann, hydrolytisch zersetzt, ein Zerfressen der Bleiwände begünstigt; die Abnutzung des Bleies steht sicher nicht im Verhältnis zum in die Kammer hineingeschickten Salpeter, sondern zur gebildeten Menge an Nitrosylschwefelsäure. Hat man wegen etwas zu hoher Durchschnittstemperatur in puncto Angriff des Bleies etwa Befürchtungen, so wird man natürlich nach Möglichkeit für Kühlung oder Wasserzerstäubung sorgen.

Obgleich wir eigentlich nur einen Längsschnitt ins Auge gefaßt haben, werden wir beim Versuche D (wenn nicht schon bei A und B), die Abraham'sche Theorie sicherlich fallen lassen müssen, da hierbei die von derselben vorgeschriebene Marschroute durchaus gestört wird; sie verträgt ein künstliches Vermischen der Gase nicht, aber auch jenes einfache Verfahren nicht, durch welches wir Gase an jenen Stellen vermischen, wo es eben notwendig war. Es wurde durch diesen sehr naheliegenden Vorgang bezüglich Produktionserhöhung beinahe dasselbe erreicht, als ob wir an vielen Stellen Bleiwände oder sonstige durch Oberflächenkondensation günstig wirkende Hindernisse gestellt hätten. Sorels Behauptung, „in der Achse mache man Nitrosylschwefelsäure, an den kühlen Kammerwänden wirkliche Schwefelsäure“, erwies sich bei A und B als richtig, bei D aber als hinfällig. Schon Scherte! und Hübnert usw. kamen durch ihre Versuche zu der Überzeugung, daß die Nitrosylschwefelsäure es ist, welche Verzögerung und teil-

weisen Stillstand im Schwefelsäurebetrieb verursacht.

Aber auch Stickstoffverluste werden durch Nitrosylschwefelsäure insofern hervorgerufen, als deren namhafteres Auftreten in der Hauptkammer, die Entstehung von schlecht absorbierbaren Stickoxyden verursacht, die „hochoxydierten“ Gase des Praktikers, welche doch wohl als freies  $\text{NO}_2$  aufzufassen sind! — Bei Gasverteilung hatten wir recht ansehnliche Salpeterersparnisse angetroffen. Das Austrittsgas vor dem Kamin war farblos, obwohl sich in unserer langen Hinterkammer diesmal — da diese ja weniger  $\text{SO}_2$  aufzuarbeiten hatte, aber gleichen O-Vorrat besaß, als bei B — eher Anlaß zur übermäßigen Oxydation der nitrosen Gase bot. Die Gay-Lussactürme waren sowohl der Anzahl, als ihrer Brauchbarkeit nach genau dieselben. Wenn nun diesmal in diesen Apparaten vollkommene Absorption erfolgte, so kann dies nicht deren besseren Konstruktion zugeschrieben werden, sondern nur dem Umstande, daß wir schon präventiv in der Hauptkammer einer höheren Oxydation entgegensteuerten und schon hier die Verhältnisse derart gestalteten, daß sich in der Hinterkammer das richtige Verhältnis (sagen wir  $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$ ) und nichts darüber, also kein freies  $\text{NO}_2$  (wie bei A und B) bilden konnte. Die Kammeratmosphäre mußte also bei D, trotz der vorzüglichen Produktion, größtenteils nur NO-haltig gewesen sein, wenigstens dort, wo die, für unsere breite Kammer vielleicht unzureichende, Gasverteilung zur Geltung kam.

Es könnte leicht der Vorwurf gemacht werden, daß diese bezüglich Salpeterersparnis so ökonomische Arbeit wohl während einer 10–12tägigen Versuchszeit aufrecht erhalten werden kann, daß es dann aber schließlich, etwa infolge chemischer N-Verluste, doch zu Salpeterarmut kommen dürfte. Die Versuche resp. diesbezügliche Beobachtungen wurden also praktisch 7–8 Wochen unter genauer Kontrolle weitergeführt, jedoch mit dem Unterschiede, daß die mittlerweile hergestellte große Hauptkammer (siehe Skizze a) mit etwa um 22% größerem Rauminhalte als jener der Versuchskammer, nun auch mit eingeschaltet werden mußte. Sie erhielt das Gas durch ihr einfaches seitliches Eintrittsrohr, die Versuchskammer hingegen der ganzen Kammerlänge nach verteilt, so wie bei D. Auf Grund genauer Messungen der produzierten Säuren wurde beiden Kammern die gleiche Menge Gas zugeteilt, hierdurch fiel also der kleineren Versuchskammer um etwa 20% mehr Arbeit zu. Die Hinterkammer war natürlich gemeinsam. Als Durchschnittsergebnisse eines Monats gebe ich nachstehend einige Daten (s. Tabelle S. 1185).

Der an und für sich sehr günstige Verbrauch an Salpeter spricht dafür, daß bei ständigem Arbeiten mit Gasverteilung überhaupt keine Verluste von praktischer Bedeutung zu befürchten sind. Verglichen mit dem Salpeterverbrauch desselben Monats — Mai — im Vorjahre (0,76%  $\text{NaNO}_3$ ), wobei keine Gasverteilung erfolgte, aber genau dieselbe Gesamtproduktion, und auch identische Außenzustände vorhanden waren, betrug die Gesamtersparnis 2523 kg  $\text{NaNO}_3$ . — Im Vergleich zur gleich beschickten großen Haupt-

<sup>9)</sup> Im Zentrum zeigte das Maximalthermometer 103°.



	Produktion in tons	Produktion in %	t ° C.	Bodensäure enthält % $\text{NaNO}_3$	Anmerkung
Versuchskammer . . .	351,5	40,4	80	0,0100	Bodensäure rot; $\text{H}_3\text{N}$ nicht einmal in Spuren
Gr. Hauptkammer . . .	356,0	40,8	76	0,0565	
Hinterkammer . . . .	111,0	12,8	43	0,0500	
Glover, Rohre usw. . .	52,2	6,0	—	—	Austritt vor Kamin: farblos Austritt beim Kamin: gelblich

Gesamtproduktion 870,7 tons Schwefelsäure (50° Bé).

Salpeterverbrauch 0,47 %  $\text{NaNO}_3$  per 100 kg (50° Bé).

Ausbeute 4,84 kg Schwefelsäure (50° Bé) per 1 kg S = 99 %.

kammer hatten wir in der besser denitrierten Bodensäure der Versuchskammer insgesamt 163 kg  $\text{NaNO}_3$  erspart (was bei der großen Kammer, Gasverteilung vorausgesetzt, sicherlich auch der Fall gewesen wäre), die übrigen 2360 kg wurden diesmal nur dadurch erspart, daß uns die Möglichkeit geboten war, die Austrittsgase farblos zu erhalten, d. h. die Absorption der Gay-Lussactürme auf das günstigste zu beeinflussen, doch mußte schon während der eigentlichen Reaktion in der Hauptkammer hierfür gesorgt werden. Der Kammerwärter brauchte nur die hintersten Stutzen des langen Verteilungsrohres entsprechend zu regulieren, um das Austrittsgas vor dem Kamin farblos zu gestalten. Diese Regulierung kann in Gegenden, wo große Temperaturschwankungen zwischen Tag und Nacht stattfinden — wie dies auch bei uns der Fall ist — sehr vorteilhaft sein und ist jedenfalls ausgiebiger und auch rationeller, als etwaige Wiederbelebung in der Hinterkammer, indem man derselben frisches  $\text{SO}_2$ -Gas zuführt, wie vielfach vorgeschlagen und auch von mir früher ständig benutzt, aber wieder aufgegeben wurde; hierdurch kann nämlich nur sehr unvollständig und auch zu spät eingegriffen werden. Wollte man gar von dem oberen Teil einer Hauptkammer für die Hinterkammer frische Gase zu Hilfe nehmen, so ist dies prinzipiell sicherlich verfehlt, denn oben ist das Gasgemisch immer so nitros, daß in dem Verbindungsrohr sehr schnell fertige Schwefelsäure gebildet wird, und man führt somit der Hinterkammer eigentlich nitrose Gase zu, die man unnötigerweise der ersten Kammer entzogen hat. Bei Gasverteilung gelingt es also, einige Übung und Verlässlichkeit des Arbeiters vorausgesetzt, schon in der Hauptkammer auch in dieser Beziehung gerade die richtigsten Verhältnisse zu treffen. Zuviel des Guten darf natürlich nicht getan werden, ist dies aber der Fall, d. h. erfolgt infolge Unvorsichtigkeit oder auch sonstiger Betriebsstörungen Salpetermangel, so kann dieser in viel kürzerer Zeit wieder korrigiert werden, als bei einfacher Gaszuleitung, wo es bekanntlich oft viel Mühe kostet, einen einzigen in Unordnung geratenen Massenstrom zu bezähmen, wobei das Übel schon lange in der Kammer stecken kann, ohne daß unsere Glocken oder auch die noch gelben Schaulöcher hinter den Gay-Lussacs dies andeuten würden; es

beginnt nämlich allenfalls die Verarmung an Salpeter in den unteren Teilen der Kammer in unkontrollierbarer Weise; daneben können die oberen Partien wohl noch sehr nitros sein.

Wir wollen nun das bisher Angeführte kurz wiederholen, gleichzeitig aber einige weitgehendere Schlüsse ziehen, selbst auf die Gefahr hin, daß das meiste schon bekannt ist! Im Innern jeder oblongen Kammer mit einfacher seitlicher Gaszuleitung erleidet man beim Schwefelsäurebildungsprozesse insofern mehr oder weniger Raum- und Zeitverluste, als die schwefeligen und die nitrosen Gase bald nach Betreten der Kammer eine beträchtliche Separation erfahren; hierdurch entstehen einerseits schwefelige Regionen, welche schon aus diesem Grunde allein keiner wesentlichen Verbesserung fähig sind, aber auch, weil sie unvollständig und nicht zur richtigen Zeit, auch impulsiv, mit den mehr in den oberen Regionen befindlichen nitrosen Gasen (resp. den sehr stabilen nitrosen Verbindungen) in Berührung kommen. Durch letzteren Umstand wird der Kammeratmosphäre zuviel Stickoxyd entzogen, weshalb zahlreiche Stellen der Kammer nicht entsprechendes leisten können. Ebenso impulsiv treten in der Kammer an Orten, wo infolge richtiger Kreuzungsvorgänge die Verhältnisse am günstigsten sind auch Knotenpunkte (analog der Wiederauflebung des Prozesses in der nächsten Kammer), je nach Arbeitsweise und Form der Kammer mehr oder weniger häufig auf, aber es liegt nicht in unserer Macht, auf die diesbezüglichen Verhältnisse entsprechend Einfluß auszuüben. — Bei forzierter Arbeit zieht sich der Prozeß von unten nach oben; um Überschwefelung zu verhüten, muß für größere Salpeterzirkulation gesorgt werden, wodurch jedoch andererseits in den oberen Partien wieder zur Bildung von zu hoch oxydierten Schwefelstickstoffsäuren Anlaß gegeben wird. Die Bodensäure nimmt bei dieser Arbeit direkten Anteil an dem Prozesse.

Das Innere jeder oblongen Kammer, ob breit oder schmal, kann nur durch korrespondierende Verteilung der Eintrittsgase wirklich rationell ausgenutzt werden, denn durch die Verteilung wird nicht nur der vordere Teil der Kammer günstig entlastet, sondern auch gute Mischung und ständige Durch-

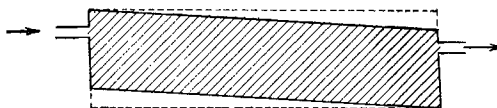
kreuzung erzielt, welche zeitgerecht die Entstehung von stabilen Schwefelstickstoffverbindungen verhindert oder stört; hierdurch kann man die Kammeratmosphäre selbst und zwar überall gleichmäßig nitros erhalten, und obwohl diese nie zu hoch oxydiert ist, erfolgt viel raschere Bildung der Schwefelsäure aus ihren Komponenten und bis zu einem gewissen Grade auch gleich denitriert. Die Bodensäure, welche hierbei auch bedeutend stärker gehalten werden kann, spielt in diesem Falle keine wesentliche Rolle und dient nur dazu, die verschieden konzentrierten Säuren auszugleichen. Durch Gasverteilung kann also jede Kammer oder jedes System bedeutend produktiver und auch ökonomischer gestaltet werden. Ein Intensivverfahren ohne durchwegs rationelle Gaszuleitung ist somit trotz sonstiger Hilfsmittel immer unvollkommen.

Das übermäßige Auftreten (in nachweisbaren Mengen) von Nitrosylschwefelsäure ist auch gegen die Intention eines jeden Intensivverfahrens; nicht nur aus dem Grunde, weil im Innern der Kammer die hydrolytische Zersetzung ganz unvollkommen sein muß, sondern weil damit direkte, fernere Salpeterverluste verbunden sind, indem durch die verspätete Denitrierung dieser hochoxydierten Schwefelstickstoffsäure auch dementsprechend hochoxydierte nitrose Gase frei werden, welche die Salpetergasbehälter selbst bei genügender Anzahl und bei guter Konstruktion in ganz bedeutendem Maße unabSORBIERT verlassen. Als einzig wirksames und natürliches Mittel, diesen prekären Verhältnissen entgegenzutreten, kann ebenfalls nur fortwährende und rationelle Störung der Bildung von Nitrosylschwefelsäure durch zugeführte  $\text{SO}_2$ , aber präventive, in der Hauptkammer bezeichnet werden. Chemische Stickstoffverluste sind hierbei nicht zu befürchten.

Bei rationeller Gasverteilung erscheint uns nach einiger Übung der Betrieb viel ruhiger, lenkbarer und weniger mysteriös, ebenso finden wir, daß, wenn im Innern alles klappt, viel unentschiedene Fragen weniger von Bedeutung sind, als ihnen zugeschrieben wurde. (Rolle der Bodensäure, ob wir mit Unterdruck oder Überdruck arbeiten, ob die Glocken der Hauptkammer etwas blasser werden, die Tropfstellen weniger lustig arbeiten, oder gar die Temperatur der Haupt- und Hinterkammer etwas höher wird. Die reduzierende Wirkung der Koksfüllung in unseren sonst richtigen Gay-Lussacs kann Unökonomie im Salpeterverbrauch wenig verursachen usw.).

Welche Gaszuleitung ist nun als wirklich rationell zu betrachten? Außer vielen bezüglich anderer Fragen weit auseinandergehenden Ansichten ist es gerade dieser Punkt, dessen endgültiger Aufklärung viel weniger Aufmerksamkeit geschenkt wurde, als es nötig und auch möglich gewesen wäre, denn gerade hier läßt sich sicherlich eine Norm aufstellen. Ich verweise auf diesbezügliche Auseinandersetzungen in Lunges „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ (Neueste Auflage S. 404), woselbst es nach Besprechung der hierauf bezug-

habenden Meinungsverschiedenheiten, auf Grund der Untersuchungen von Lunge und Naef über die Zusammensetzung der Gase, als Resumé heißt: „Es muß ganz gleichgültig sein, an welcher Stelle die Verbindungsrohre angebracht werden“ (nämlich oben oder unten). Ich kann die Richtigkeit dieses Satzes schon auf Grund der hier vorliegenden Abhandlung ganz und gar nicht teilen, und sicherlich so mancher andere Praktiker auch nicht. Ich schreibe sogar einen sehr großen Teil der Anomalien direkt dieser Gleichgültigkeit zu. Der eine baut sich ein System oder auch nur einen Teil desselben (einen Zwischenturm und dgl.), ein anderer genau dasselbe, doch fiel dem Installateur hier ein, einmal die Gase statt von oben, umgekehrt zu leiten. Die Auskunft, die man über die Brauchbarkeit des sonst identischen Systems erhält, ist eine total entgegengesetzte und eine Frage für lange Zeit wieder unentschieden. Viele absonderliche Vorschläge bezüglich künstlicher besserer Gasmischung wären auch nicht zutage getreten. — Mein Versuch D mit Gasverteilung, der weder als neu, noch als genügend ausgiebig für die betreffende breite Kammer bezeichnet werden kann, erwies aus den daselbst angeführten vielfachen Gründen, daß nur eine Gaszuleitung von oben wirklich zweckentsprechend sein kann. Lauter Vorteile — keine Nachteile! Erinnern wir uns an die Separationen, welche in einer oblongen Kammer mit seitlicher einfacher Gaszuleitung unkontrollierbare Verhältnisse geschaffen haben, welche wir nur durch Anwendung des Gegenstromprinzips entsprechend günstig gestalten konnten! Es ist sehr wahrscheinlich — die Diagramme ergeben dies —, daß unsere Kammer, wenn sie etwa folgende Form besessen hätte (schraffiert), bei Versuch



A und auch B ebenso leistungsfähig gewesen wäre, als in ihrer ursprünglichen Form. Die oberen, hinteren Partien leisten wenig, weil dort stabilere Schwefelstickstoffsäuren entstehen, die unteren, vorderen hingegen sind schweflig. In Praxi wäre diese Form zumindest als Kuriosum zu betrachten; es bleibt somit bei einer oblongen Kammer nichts anderes übrig, als eine Gasverteilung, um einestails vorn zu entlasten, das Stagnieren des Betriebes in den hinteren Teilen aber dadurch zu umgehen, daß man den nitrosen Gasen schwefliges Gas entgegenführt. Und dies ohne Gefahr sogar im hintersten Teil der Kammer, wenn sie zu lang ist, oder wo mehrere Hauptkammern hintereinander gebaut sind, bis in alle aktiven Teile derselben. Richtige Anordnung der Verbindungsrohre ist ja da nur Konstruktionssache. Man wird hierdurch bis zu einem gewissen Grade auch mit weniger Kammern auskommen und keine allzuweite Mehrteilung benötigen. Bei Neuanlagen wird man sicherlich keinen Schaden erleiden, wenn man den allereinfachsten Weg einschlägt und von Haus aus dafür sorgt, daß durchwegs Gaszuleitung von oben erfolgt und Gasableitung von unten,

damit die zueinander gehörigen Gase sich auch wirklich rechtzeitig treffen. Ich habe gemeinsam mit Herrn Dr. Szigeti auch Versuche in kleinem Maßstabe angestellt, indem wir durch zwei Rohre, die (inklusive der Verbindungsrohre) nicht nur genauestens gleiche Formen besaßen, sondern auch genau auskalibriert waren, Eintrittsgase aus dem Glover durchgesaugt haben, aber derart, daß das eine Rohr von unten nach oben, das andere umgekehrt Gase erhielt. Jenes Rohr, welches die Gase von oben nach unten pasierten, produzierte nicht nur mehr, sondern auch besser denitrierte Säure. Es hatten also dieses trotz der gegen den Auftrieb gerichteten Gasrichtung jedenfalls mehr Gase durchstrichen oder aber es wurden letztere an und für sich schneller aufgearbeitet. Wem dieser Versuch nicht maßgebend erscheint, der möge Meyers Tangentialverfahren in Betracht ziehen, eines der wenigen wirklichen Intensivverfahren auch ohne Zuhilfenahme sonstiger spezieller Hilfsmittel. Ich kann über diese vorteilhafte Arbeitsweise leider nicht aus praktischen Erfahrungen, sondern nur aus oberflächlichen Besichtigungen ein Urteil abgeben. Ich will es auch dahingestellt sein lassen, ob hierbei überhaupt und, wie weit die tangentielle Zuleitung zur Geltung kommt. Daß aber die Zuleitung von oben unbedingt den günstigsten Einfluß auch auf das Innere der Kammer nehmen muß, unterliegt keinem Zweifel. Infolge der mehr nach oben gerichteten Bestrebung der entbundenen niedrigen Stickoxyde treffen diese immer frisch zugeführte schweflige Gase an, wodurch ein wahres Gegenstromprinzip geschaffen wird, welches mehr oder weniger die wiederholt angeführten qualitativen und quantitativen Besserungen zur Folge hat. Die Anwendung eines Ventilators müßte meiner Ansicht nach hier noch viel mehr am Platze sein, als bei vielen Intensivverfahren, wo die Gaszuleitung als Nebensache erschien, dadurch aber sicherlich vieles wieder wettgemacht wurde.

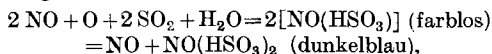
Im Verlaufe der hier dargelegten Untersuchungen, sowie überhaupt in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation, treten Beobachtungen zutage, die sowohl mit den älteren theoretischen Auffassungen, als jenen jüngeren Datums nicht ganz vereinbar sind. Ich erachte es daher meinerseits als eine Art Pflicht, in Kürze auf diesen Punkt einzugehen.

Die Auffassung (die sich selbst in der neuesten Auflage des Lunge'schen Handbuchs vorfindet), daß als hauptsächlichstes Zwischenprodukt und in allen Stadien des eigentlichen Schwefelsäurebildungsprozesses nur die Nitrosylschwefelsäure die Hauptrolle spielt, ist meiner Überzeugung nach unhaltbar, aus vielen — anderen Orts — und auch durch meine Wenigkeit dargelegten Gründen und Beobachtungen. Ich schließe mich der Ansicht jener Praktiker an, welche die Bildung von Nitrosylschwefelsäure als ein unvermeidbares Übel hinstellen; an dieser Tatsache ändert auch der Umstand nichts, daß sich diese ab und zu auch in größerer Menge im Verlaufe des Prozesses vorfindet.

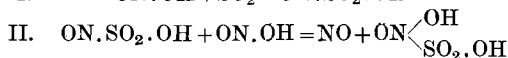
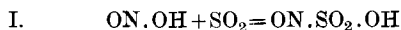
Sabatier<sup>10)</sup> hat uns mit einem anderen

Zwischenkörper bekannt gemacht, und Trautz (loc. cit.) ist es in erster Linie, der unsere Aufmerksamkeit auf diesen Körper entsprechend gelenkt hat; aber die neueren Auseinandersetzungen Raschig's<sup>11)</sup>, der nun auch die Sabatiersche Verbindung für seine Theorie zu Hilfe nimmt, haben die Sache, allem Anscheine nach, auch noch nicht endgültig aufgeklärt. Die Verbindung, um die es sich handelt, und deren Reste überall, wo Schwefelsäurebildung erfolgt (besonders aber im Glover, bei forcierter Arbeit im Innern der aktiven Kammer), in Form der roten oder braunen Eisenverbindung tatsächlich nachzuweisen sind, ist die Stickoxyddisulfosäure. Bekanntlich ist diese allerdings ein Reduktionsprodukt der Nitrosylschwefelsäure (wo ich deren Reste bei Gasverteilung gefunden habe, bei den roten Säuren dürfte sie teilweise ebenfalls nur ein derartiges Reduktionsprodukt gewesen sein), aber wir wissen, daß sie auch primär entstehen kann, und auch im Kammerprozeß vorübergehend, zu mindest im selben Maße wie Nitrosylschwefelsäure, entstehen muß, wenn es uns auch Schwierigkeiten macht, sie de facto überall nachzuweisen. Ich glaube, daß es der Theorie in kürzester Zeit gelingen wird, festzustellen, daß, wo die Verhältnisse entsprechend rationell gehalten sind, nur dieser Zwischenkörper entsteht, also als erste Stufe, nicht aber als Reduktionsprodukt der Nitrosylschwefelsäure, da im letzteren Falle überall über das Ziel geschossen wird, und zwar sowohl zum Schaden der Theorie, als noch mehr der Praxis. Man kann nämlich unter keiner Bedingung als hauptsächlichstes Zwischenprodukt eine Verbindung annehmen, die sich bei völliger Abwesenheit von SO<sub>2</sub> bildet (Gay-Lussac) und aus vorher (Hinterkammer) sich auch oxydierenden Stickoxyden, überall dort, wo alle diesbezüglichen Verhältnisse gerade entgegengesetzt sind: das ist anläßlich der Hauptreaktion der Schwefelsäurebildung. Ja, lassen wir es zu Separationen kommen, wie dies hier klargelegt wurde (A und B), so erhalten wir an vielen Stellen Nitrosylschwefelsäure, aber es ist Pflicht jedes Schwefelsäurefabrikanten, dem an Ökonomie der Zeit und auch des Geldes gelegen ist, der Bildung derselben, soweit es sein unperfektes Kammer-system gestattet, entgegen zu arbeiten.

Die Bildung der Stickoxyddisulfosäure NO(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgt nach Sabatier laut Gleichung:

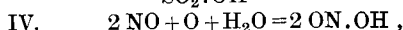
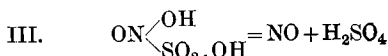


das farblose Zwischenprodukt kann, da nicht isoliert, als hypothetisch betrachtet werden; die blau gefärbte Säure gibt, mit Luft behandelt, Nitrosylschwefelsäure. Raschig findet vor allem, daß die richtige Zusammensetzung dieses Körpers, den er übrigens Nitrosisulfosäure nennt, eigentlich folgende ist: HO.NO.HSO<sub>3</sub>; seinen neuesten Gleichungen zufolge sollte sich der Prozeß folgendermaßen abspielen:



<sup>10)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1417, 1479, 1537 (1896) und **123**, 255 (1896).

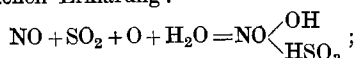
<sup>11)</sup> Diese Z. **33**, 1281 (1905).



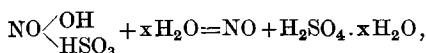
demnach entsteht also als Zwischenprodukt auch die ursprüngliche Raschig'sche Verbindung: Nitrososulfosäure (ebenso hypothetisch wie das der Zusammensetzung nach identische farblose Zwischenprodukt *Sabatiers*). Schon der Beginn, wenn er auch für den wirklichen Beginn der Reaktion, also im Glover und Eintrittszustand, gelten soll, muß als recht unwahrscheinlich erscheinen. Weder der Luftsauerstoff, noch der überwältigende Überschuß an  $\text{SO}_2$  wird hier zum Ausdruck gebracht. Selbst zugegeben, daß in dieser ersten, durchaus reduzierenden Region tatsächlich salpetrige Säure in die Reaktion tritt, dürften wir uns kaum begreiflich machen können, daß sich gar noch ein zweites Molekül derselben als solche an die stets vorherrschenden, kolossalen Massen von  $\text{SO}_2$  herantraut.

Im Glover, oder bei unserem Versuche D, wo wir notwendigerweise — so weit die Gasverteilung zur Geltung kam — auch den in unserer Hauptkammer zirkulierenden Vorrat an Stickoxyden als in der Form von NO befindlich annehmen mußten, sahen wir trotzdem auffallend raschere und günstigere Vorgänge. Trotz seines niedrigeren Sauerstoffgehaltes ist also das gasförmige NO allem Anscheine nach als vorzüglicher Sauerstoffüberträger aufzufassen; alles übrige verweilt zu lange in flüssiger oder, wenn es angenehmer ist, in Nebelform.

Zugegeben, daß bei der primären Schwefelsäurebildung nur dem NO die Rolle des Sauerstoffüberträgers zufällt, so kommen wir zu einer möglichst einfachen und daher auch nicht unwahrscheinlichen Erklärung:



das Kondensationsprodukt — nennen wir es mit Raschig Nitrosisulfosäure — spaltet sich bei entsprechender Zufuhr von Wasser:



also anläßlich der unmeßbar raschen Bildung des Kondensationsproduktes, Nitrosisulfosäure, erfolgt die Sauerstoffübertragung, bei der Zersetzung desselben durch genügend Wasser: die Schwefelsäurebildung, wenn keine Nebenreaktionen stattfinden, wie dies jedoch meistens in unseren unperfekten Kammersystemen der Fall ist; es tritt nämlich wirkliche Oxydation des NO selbst, und damit Hand in Hand gehende Bildung von stabileren Schwefelstickstoffsäuren (Nitrosylschwefelsäure) nur dort auf, wo eben  $\text{SO}_2$  nicht mehr vorherrscht, oder auch, wenn es an genügendem Wasser mangelt (Bleikammerkristalle).

Es ist dies allerdings eine nur qualitativ gestützte Ansicht (siehe auch Verhalten des Selen usw.), aber sie dürfte vielleicht, zufolge ihrer Einfachheit, den Ansprüchen und Beobachtungen des Praktikers entsprechen.

Brasso, am 12. April 1906.

## Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß.

Von E. HARTMANN und F. BENKER.

(Schluß von S. 1134.)

Bei der Verarbeitung der diversen, für die Schwefelsäurefabrikation heute in Frage kommenden Pyrite dürften sich zurzeit keinerlei Schwierigkeiten ergeben, soweit solche aus der Struktur derselben hervorgerufen sein können. — Kommt es auf ein technisch erreichbares vollkommenes Zurückhalten des Arsens und des Eisens aus der Kammersäure an, so schalten wir zwischen Gloverturn und erster Kammer einen Filtrierturm ein, wie wir das schon für gleichen Zweck seit Jahren bei Systemen, welche mit Handöfen betrieben werden, auch tun.

Besonders vorteilhaft haben sich für mechanische Öfen Pyrite von kristallinischer Struktur erwiesen, so namentlich die sogenannten Bosmo- und Suhelmakiese, und aus diesem Grunde sind die mechanischen Öfen auch ganz besonders in den skandinavischen Ländern eingeführt, namentlich auch für die Zellulosefabrikation. Aber auch beim Bleikammerprozeß haben sie dort weiteren Eingang gefunden, und für verschiedene unserer dortigen Klienten haben wir die entsprechenden Einrichtungen getroffen, resp. bei deren Installation mitgeholfen. Es ist uns ein Werk in Schweden bekannt, welches jetzt 22 Herreshofföfen in Betrieb hat.

Aber auch bei den sonstigen Pyriten verschiedener Provenienzen ergeben sich keinerlei absonderliche Schwierigkeiten, wenn man ihre Struktur bei der Konstruktion der Staubkammern richtig berücksichtigt.

Wir bemerkten bereits oben, daß namentlich bei dem Herabfallen des Röstgutes von einem Herde zum anderen eine stärkere Staubentwicklung stattfindet, die durch den aufsteigenden Gasstrom noch befördert wird. — Kauffmann will diesen Übelstand durch einen Schirm von Asbest vermeiden und damit — wie er sich in der uns vorliegenden Broschüre vorsichtig ausdrückt — eine übermäßige Staubbildung ausschließen. Wir können nur konstatieren, daß dieser von Kauffmann konstruierte Staubschutzschirm sich in einer uns bekannten Anlage durchaus nicht bewährt hat, und daß derselbe nach kurzer Betriebsdauer zerstört war. — Auch hier hat der Herreshofföfen tunlichst Abhilfe geschaffen, indem bei ihm durch eine besondere Einrichtung an den Überfallstellen mehr ein ruhiges Gleiten des Röstgutes als ein plötzliches Herabfallen erzielt wird.

Die Fig. 9 und 10 zeigen die Anordnung, wie sie auf einem amerikanischen Werke für 8 auf ein Kammersystem vereinigte Herreshofföfen von Gilchrist getroffen ist, um den Flugstaub vor Eintritt in den Gloverturn abzusondern.

Es ist danach zwischen den zu je vier in einer Reihe aufgestellten Öfen ein Sammelkanal von 1 m Breite bei 1 m Höhe errichtet, in welchen die Gasaustrittsröhre der 8 Öfen seitlich einmünden. — In diesen Kanal sind in gewissen Abständen Gußplatten von annähernd der halben Höhe des Kanals und derart eingemauert, daß abwechselnd oben und