

Abscheidung der Kieselsäure gelöst, und befördern diese kleinen Mengen nicht die Bildung löslicher Kieselsäure?

Jordis: Eine gesteigerte Löslichkeit bei Benutzung von Porzellanschalen wurde nicht beobachtet. In ihnen setzt sich mit der Zeit eine, auch in Platinschalen auftretende rauhe Schicht ab. Wägungen an letzteren ergaben, daß es sich nur um $\frac{1}{10}$ Milligramme handelt, die keinen Fehler bedingen.

Zur Theorie des Gloverturmprozesses und über die Möglichkeit der Herstellung der Schwefelsäure in Türmen¹⁾.

Von Dr. M. NEUMANN-Cronberg i. T.

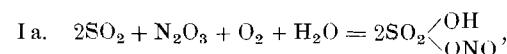
(Eingeg. d. 29./6. 1906.)

Ich habe nicht die Absicht, die Zahl der Schwefelsäurebildungstheorien um eine neue zu vermehren, ich beabsichtige auch nicht, in den Streit einzutreten zwischen Lunge und Rascig, ich will vielmehr nur versuchen, Ihre Aufmerksamkeit auf einige bisher unbeachtete oder mit Gleichgültigkeit behandelte Gesichtspunkte zu lenken, die mir von genügender Wichtigkeit zu sein scheinen, den Gloverprozeß in einer modifizierten Anschauung erscheinen zu lassen. Wenn ich schließlich notgedrungen dazu komme, Rascig's Schlußfolgerungen, — denen Lunge (diese Z. 19, 884 [1906]) sich jüngst übrigens angeschlossen — abzulehnen, als ob Glover- und Kammerprozeß im Grunde identisch seien, so soll damit keine Stellungnahme gegen Rascig's sonstige, höchst interessante und lehrreiche Ausführungen präzisiert sein, zu der ich mich im übrigen nicht im geringsten berufen fühle.

Lunge ließ bekanntlich in seiner — auf den mit Nafe angestellten fundamentalen Versuchen, die endgültig die Abwesenheit von freiem NO_2 in den Kammern feststellten, basierten — Kammertheorie die Oxydation der SO_2 durch N_2O_3 erfolgen und später, als durch Ramsay und andere erwiesen war, daß N_2O_3 bei der Kammentemperatur in $\text{NO} + \text{NO}_2$ dissoziert sein müsse, eben durch dieses molekulare Gemisch, eine Ansicht, die er noch im Jahre 1905 Rascig gegenüber vertrat. Vor einem Monate etwa überrascht er uns nun mit einer fast ganz neuen, zusammen mit Berlin aufgestellten Theorie (diese Z. 19, 883 ff. [1906]), die auf der alleinigen Wirksamkeit des bisher mit aller Macht verfehlten Peroxyds begründet ist. Mit denselben Worten, mit denen er auf S. 663 seines Handbuches vom Jahre 1903 die ebenfalls dahin gehenden Ansichten der älteren Autoren ablehnt, könnte man seine heutigen modifizierten Anschauungen zurückweisen, die im Grunde nichts anderes sind als ein Zurückgreifen auf von ihm bereits Überwundenes, auf etwas, das

er Jahrzehnte lang auf das energischste selber bekämpft hat. „Keine Theorie des Kammerprozesses kann eine richtige sein, welche die Reduktion der Salpetergase zu NO als ein notwendiges Stadium hinstellt, denn dies würde jedenfalls zur Bildung von N_2O_4 und später von HNO_3 führen, welche beide bei regelmäßiger Kammerbetrieb nicht auftreten“. So äußert er sich selbst noch auf S. 670 seines Handbuches vom Jahre 1903, wobei zu bemerken ist, daß an verschiedenen Stellen des Buches das stöchiometrische Gemisch $\text{NO} + \text{NO}_2$ ausdrücklich als ein im Sinne von N_2O_3 wirksames bezeichnet wird. Es liegt meines Erachtens kein Anlaß vor, ihm auf seinen neuen Bahnen zu folgen, zumal in seinen neuen begründenden Ausführungen (diese Z. 19, 883—884 [1906]) manches zweifelhafte als wahrscheinlich, manches ungewisse als Faktum angenommen zu sein scheint, und weil einem seiner, die neue Theorie begründenden Axiome mit großer Wahrscheinlichkeit jetzt schon der Boden entzogen ist, daß nämlich jenes Gemisch $\text{NO} + \text{NO}_2$ nicht imstande sei, durch Absorption in Alkali reines Nitrit zu liefern, also als N_2O_3 wirksam zu sein. Ich verweise dieserhalb auf die jüngsten Mitteilungen Le Blancs - Karlsruhe gelegentlich der Tagung der deutschen Bunsengesellschaft in Dresden, der Rascig scharfsinnige Ansicht (diese Z. 19, 1294 [1906]) — mittels elektrischer Entladungen aus der Luft gewonnenes, aus zuerst entstandenem NO weiter oxydiertes N_2O_3 müsse sich quantitativ in Nitrit umwandeln lassen, falls die Absorption nur schnell genug erfolge — durch das Experiment glänzend bestätigt hat und den Schluß zieht auf ein selbst bei höheren Temperaturen im statu nascendi existenzfähiges und als solches wirksames N_2O_3 , falls es eben sofort Gelegenheit findet, durch Aufnahme in Absorptionsmittel aus dem Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ schnell genug entfernt und damit vor der Dissoziation bewahrt zu werden. Diese Voraussetzungen treffen in jeder Beziehung aber auch für die Kammer zu, in der das entstandene N_2O_3 , ehe es Zeit zur Dissoziation findet, durch Einwirkung von SO_2 , H_2O und O schnell zu Nitrosylschwefelsäure kondensiert wird. — Und diese fast radikale Meinungsänderung Lunge's besonders wohl der neuen, noch nicht einmal isolierten und hinsichtlich ihrer Konstitution mit Sicherheit erforschten Zwischenstufe Nitrosulfinsäure oder, wie Lunge sie nennt, Sulfonitronsäure zu Liebe! Sollte es wirklich nicht möglich sein, auch diese Zwischenstufe in die alte Theorie einzureihen!

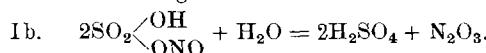
Ich will Lunge deshalb treuer bleiben als er sich selbst, da ich der Überzeugung bin, wie ich im folgenden nachzuweisen mich bemühen werde, daß seine alte Theorie im wesentlichen geeignet ist, allen an sie gestellten Anforderungen gerecht zu werden, so daß mir kein Grund vorzuliegen scheint, sie durch eine andere zu ersetzen, von der letzteres nicht behauptet werden kann. Sie lautete bekanntlich:



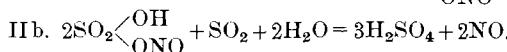
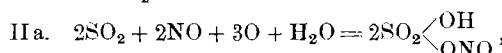
d. h. 1 Mol. in $\text{NO} + \text{NO}_2$ dissoziertes N_2O_3 , bildet 2 Mol. Nitrosylschwefelsäure, die durch Einwirkung von Wasser in 2 Mol. Schwefelsäure und sich wieder

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg 1906.

in $\text{NO} + \text{NO}_2$ dissoziierendes N_2O_3 zersetzt werden nach der Gleichung:



Während nach Lunge im allgemeinen in den Kammern die Gase $\text{NO} + \text{NO}_2$ im molekularen Verhältnis des N_2O_3 vorhanden sind, ist von ihm zusammen mit Naef im Anfange der Kammern ein Überschuß von NO konstatiert worden, auf Grund dessen er für diesen Kammerteil zu der Annahme kam, hier müsse neben dem erwähnten eigentlichen Kammerprozeß noch ein anderer sekundärer in Wirksamkeit sein, der sich auf die Oxydation der SO_2 durch NO basiere:



Auch in diesem Falle kommt es zur Bildung der intermedialen Nitrosylschwefelsäure, ganz wie nach der Gleichung Ia. Die Bedingungen, SO_2 - reiche Gase und starke Wärme, sind nach Lunge im Anfang der ersten Kammer aber derartige, daß die Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure nicht durch die bei nur niedriger Temperatur mögliche Hydrolyse nach Ib erfolgt, sondern unter Mitwirkung von SO_2 so, daß auf Grund dieses sekundären Prozesses mittels 2 Mol. NO — den beiden Mol. des stöchiometrischen Gemisches $\text{NO} + \text{NO}_2$ der eigentlichen Kammergleichung entsprechend — nicht 2 Mol. H_2SO_4 , sondern deren drei gebildet werden. Dieser Prozeß ist also um 50% wirksamer, und vornehmlich seinem Auftreten an dieser Stelle soll die intensivere Schwefelsäurebildung zu danken sein. Der hier nur sekundäre Prozeß ist nach Lungs Theorie in des der im Glover alleinherrschende und trägt dort nicht zum wenigsten mit bei zu dessen außerordentlichen Fruchtbarkeit.

Nicht verständlich erscheinen muß demnach Lungs jüngste Äußerung (diese Z. 19, 884 [1906]), mit der er Raschigs Ansicht, „der Gloverprozeß sei genau derselbe wie der Bleikammerprozeß, nur vollziehe er sich bei höherer Temperatur und liefere deshalb eine stärkere Säure usw.“, als etwas Selbstverständliches kennzeichnet, das in der Tat längst Gemeingut der Fachwelt sei. Aus allen seinen Ausführungen über diesen Gegenstand in seinem Handbuche geht gerade auf Grund seiner Theorie die prinzipielle Verschiedenheit beider Prozesse bis zur Evidenz hervor, und Raschig war demnach durchaus berechtigt, seiner entgegengesetzten Meinung als etwas ganz Neuem öffentlich Ausdruck zu geben. Die meines Wissens einzigen Stellen seines Handbuches, auf die Lunge seine diesbezüglichen Behauptungen stützen könnte, er habe ihrer in seinem Handbuche ausführlich gedacht, finden sich dort auf den Seiten 197 und 594 (1903); zweifelsohne handelt es sich in diesen Fällen aber um die für den Anfang des Kammersystems nur sekundär in Erscheinung tretende Glovergleichung IIb und die nach ihr in Freiheit gesetzten NO-Moleküle.

Auf Grund der um 50% höheren Fruchtbarkeit jener Gloverreaktion scheint mir die Frage gerecht-

fertigt, warum dieser Prozeß in den Kammern nur in dem vorderen Teil und dann nur als ein sekundärer, d. h. als einer von nur untergeordneter Bedeutung, auftreten kann, und warum es bisher nicht gelungen, ihn auch für den weiteren Verlauf der Schwefelsäurebildung in den Kammern nutzbar zu machen?

Zum Verständnis dieser Frage ist es erforderlich, auf die Gloverfunktionen und auf die im Glover wirksamen Prinzipien näher einzugehen: Es sind in ihm unten durch den Eintritt der heißen Röstgase, oben durch Einlauf der kalten Berieselungssäure zwei grundverschiedene Zonen gegeben, die sich durch außerordentliche Temperaturunterschiede sowohl der Gase als auch der Säuren von einander auszeichnen. Während die Temperatur der Eintrittsgase 350—450°, die der auslaufenden Säure 110—130° beträgt, schwankt die der oben einlaufenden Säure zwischen 25—50°, der austretenden Gase zwischen 50—70°. Mit vollem Recht können wir deshalb von einer unteren Heizzone und von einer oberen Kühlzone sprechen, die von ihren Extremen aus, von oben und unten, allmählich ineinander übergehen. Die in der einlaufenden Nitrose enthaltene Nitrosylschwefelsäure fließt nach unten, gelangt in die heiße Denitrierzone und wird hier nach IIb denitriert; das unten freiwerdende NO wird mit den Rüstgasen vom Zuge nach oben getragen bis in die kalte Oxydationszone, bildet hier nach IIa von neuem Nitrosylschwefelsäure und fließt als solche mit der neu eintretenden Nitrose wieder nach unten und so fort. Höchst treffend und anschaulich vergleicht Lunge auf S. 594 seines Handbuchs diese gasförmig emporgetragenen und flüssig als Nitrosylschwefelsäure wieder herunterrieselnden NO-Mol. mit den rastlos auf- und abfliegenden Schiffchen eines Webstuhls. Immer wird aber nur ein geringer Teil der NO-Mol. zur Umkehr genötigt, während der bei weitem größte Teil mit den Rüstgasen und dem Wasserdampf in die Kammer entweicht, zunächst wohl, weil bei der üblichen Gasgeschwindigkeit die Zeit zur Oxydation resp. Aneinanderreihung der SO_2 , O, NO, H_2O -Mol. zu kurz bemessen ist. Aber noch ein anderer wesentlicher Umstand kommt in Betracht, der bisher nicht die genügende Beachtung gefunden. Ebenso wichtig, resp. noch wichtiger als Verzögerung der Gasgeschwindigkeit scheint mir stärkere resp. künstliche Kühlung der oberen Zone zu sein.

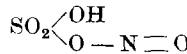
Ich fürchte, ich werde mit dieser Behauptung bei den meisten Fachgenossen nicht nur skeptischem Zweifel begegnen, sondern man wird geradezu geneigt sein mir entgegenzuhalten, es sei paradox, dort noch weiter kühlen zu wollen, wo durch kalte Berieselungssäure schon mehr als es gut sei, gekühlt werde; ja man wird mich darauf aufmerksam machen, zur Erzielung der Gloverreaktion sei Hitze erforderlich, ich schließe also gerade das Gegenteil dessen vor, was erstrebenswert.

Rudolf Heinze in seinem höchst lesenswerten Aufsatz über Füllmaterial für Reaktionstürme (diese Z. 19, 707 [1906]) glaubt andererseits, die Denitrierung der Nitrose erfolge im obersten Drittel des Turmes, während hier sich gerade Nitrosylschwefelsäure bilden soll. Wörtlich sagt er

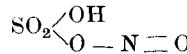
auf S. 706: „Im obersten Teile eines Gloverturmes, wo keine Staubansammlung mehr zu befürchten ist, werden selbst wenige Schichten von Kugeln schon eine ganz vollständige Denitrierung bewirken“. — Lung verlegt nun zwar nicht, wie Heinze, die erstrebenswerte Denitrierung nach oben, — im Gegenteil will er diese sekundäre hydrolytische Denitrierung nach Möglichkeit vermieden wissen — ist aber, wie aus einer Äußerung auf S. 675 seines Handbuchs 1903 hervorgeht, nicht der Ansicht, daß Kühlung oben im Glover zu dessen Fundamentalprinzipien gehöre. Er würde sonst nicht behaupten können, die Bedingungen im ersten Teil des Kammsystems und im Glover seien nicht nur vollkommen dieselben, — nämlich Gegenwart großer Mengen von Nitrosylschwefelsäure, von SO_2 , H_2O — sondern dieser Teil der Kammer weise selbst eine höhere (für diesen Fall günstigere) Temperatur auf, als der obere Teil des Gloves, wo die einfließende Säure eine kühlende Wirkung ausübt.

Um meine Gründe für meine, mit den herrschenden Anschauungen anscheinend unvereinbaren Behauptungen verständlich machen zu können, muß ich schon bitten, sich mit mir auf eine eingehende Betrachtung der Theorie der in Frage kommenden Reaktionen einzulassen zu wollen:

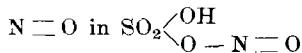
Während der nach I verlaufende Kammerprozeß sich nur auf das eine Oxyd des dreiwertigen Stickstoffes, das N_2O_3 , basiert, für das der Begriff „Kondensation“, also Aneinanderreihung von SO_2 , N_2O_3 , H_2O zur Nitrosylschwefelsäure



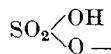
mit gleichfalls dreiwertigem N, plausibel erscheint, ebenso wie die Hydrolyse dieser Säure zu H_2SO_4 und N_2O_3 als einfache Auflösung gelten mag, so halte ich es für ausgeschlossen, daß in der Gleichung IIa $2\text{SO}_2 + 2\text{NO} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ sich ohne weiteres zu Nitrosylschwefelsäure zu kondensieren vermögen, ebenso wenig, daß diese imstande sein solle, sich nach IIb unter Einwirkung von SO_2 und H_2O ohne weiteres wieder zu H_2SO_4 und NO aufzulösen. In den Kammern ist und bleibt das N des N_2O_3 dreiwertig, während das zweiwertige N des NO in den Glovergleichungen IIIa und IIIb in das dreiwertige der



übergeht und umgekehrt. Heißt es nicht, den Chemismus von Reaktionen mit Gewalt beiseite schieben, wenn die diesen Umwandlungen von



zugrunde liegende intermediäre Oxydation zu $\text{O} - \text{N} - \text{O} - \text{N} \equiv \text{O}$ vernachlässigt wird! Was ist Nitrosylschwefelsäure denn anders, als eine salpetrige Säure $\text{OH} - \text{N} \equiv \text{O}$, in der das Hydroxyl durch das einwertige Radikal

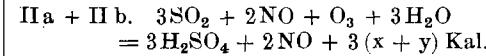
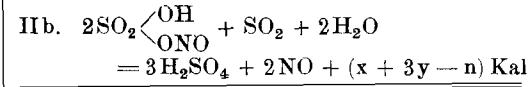
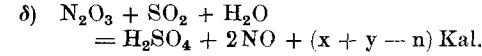
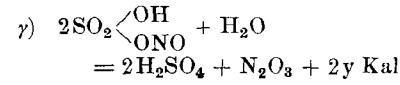
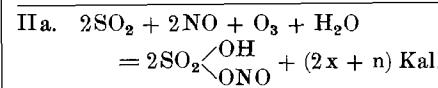
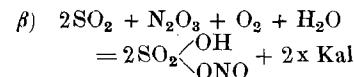
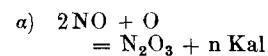


ersetzt ist! Bevor es zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure aus NO kommt, muß notwendigerweise die intermediäre Bildung von N_2O_3 vorausgegangen sein, ebenso wie die Denitrierung der Nitrosylschwefelsäure bis auf NO die intermediäre Abspaltung von

N_2O_3 und dessen Reduktion zu NO voraussetzt. Lung glaubt in seinen jüngsten Abhandlungen Veranlassung zu haben anzunehmen, der Oxydationsträger sei nicht N_2O_3 , sondern N_2O_4 resp. NO_2 . Abgesehen davon, daß meines Erachtens kein Grund vorliegt, ihm in seinen neuen Annahmen zu folgen, würde diese Variation an meinen Argumenten nichts ändern, da in diesen Verbindungen das N drei- und fünfwertig resp. vierwertig ist.

Die Oxydationen von Stickoxyd zu den höheren Oxyden sind aber exothermische Prozesse, und der Vorgang $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_3$ löst nicht weniger als 20,1 Kalorien aus. Ergo müssen alle Reduktionsvorgänge der höheren Oxyde zu NO endothermische Reaktionen sein, die die entsprechenden vorher emittierten Bildungswärmen wieder absorbiert werden.

In Konsequenz dieser Erwägungen scheint es mir völlig unangebracht zu sein, von den Gloverreaktionen, die streng geschiedene exothermische und endothermische Vorgänge sind, als von einfachen Kondensations- und Auflösungsprozessen zu sprechen. Die allergrößte Berechtigung scheint vielmehr vorzuliegen, sie für wohl charakterisierte Oxydations- und Reduktionsprozesse anzusprechen, ja sogar mit Berücksichtigung der jeweiligen thermischen Erscheinungen in ihnen, sie in ihre Zwischenreaktionen aufzulösen:

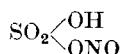


Nach Gleichung γ) wird bei Einwirkung von Wasser auf Nitrosylschwefelsäure Wärme frei; der Vorgang ist also ebenso exothermisch wie nach $\beta)$ die Nitrosylschwefelsäurebildung selbst. Bezeichnet man die für $\beta)$ freierwerdende Wärmemenge mit x , die für γ) mit y , so ist $\text{x} + \text{y} = 54$ Kal., d. h. sie ist die Bildungswärme der H_2SO_4 aus $(\text{SO}_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O})$.

Während aus Gleichung $\delta)$ hervorgeht, daß die Reduktion des N_2O_3 zu 2 NO sich nur unter der Absorbierung von $\text{n} = 20,1$ Kal. ermöglicht, zeigt Gleichung $\alpha)$, daß andererseits die Oxydation der 2 NO + O zu N_2O_3 nur unter Emission derselben Wärmemenge denkbar ist. — Man wird jetzt besser verstehen, wenn ich vorhin meiner Ansicht Aus-

druck gab, eine bessere Reduktionstätigkeit im Glover müsse sich durch energischere Kühlung oben erzielen lassen.

Der in seinen Einzelreaktionen α) und β) aufgelöste Nitrosylschwefelsäurebildungsvorgang nach der Glovergleichung IIa schließt im Gegensatz zu der Nitrosylschwefelsäurebildung nach der Kammergleichung Ia unzweifelhaft einen Oxydationsprozeß in sich; mit Recht ist demnach die Zone, in der sich durch Kühlung eine Oxydation des NO zu N_2O_3 resp. zu



erzielen läßt, als „Oxydationszone“ zu bezeichnen, und mit demselben Recht läßt sich von einer unteren „Reduktionszone“ im Glover sprechen, in der die Denitrierung nach γ) und die Reduktion des N_2O_3 zu NO unter Bildung eines 3. Mol. H_2SO_4 nach δ) vor sich gehen.

Wie aus der auf Grund der freiwerdenden $x + 3y$ Wärmemengen stark exothermischen Gleichung IIb zunächst ersichtlich, ist es von vornherein nicht zu verstehen, warum diese Reaktion, die Denitrierung der Nitrose nach dem Gloverprozeß nur bei Zuführung starker Wärmemengen, also nur bei hohen Temperaturen, möglich sein soll. — Wir haben es hier bekanntlich nicht mit reiner Nitrosylschwefelsäure zu tun, sondern mit einer Lösung von wenigen Prozenten dieser Säure in Schwefelsäure, in deren Mischung das starke Vereinigungsbestreben der wenigen Mol. N_2O_3 den vielen H_2SO_4 -Mol. gegenüber wohl durch zulässige Verdünnung teilweise überwunden werden kann, d. h. in der wohl entsprechende partielle Dissoziation möglich ist, die aber nur bei höherer Temperatur eine vollkommene sein kann. Selbst bei vollkommener Dissoziation würde das N_2O_3 in der Kälte in H_2SO_4 gelöst bleiben, aus der es — wie eben jedes Gas in Lösung — nur durch dauernde Zufuhr bestimmter Wärmemengen zu vergasen ist. Außer diesen auf die Nitrospaltung verwendeten Wärmemengen sind noch jene großen Wärmemengen zu berücksichtigen, die zur Anwärmung und auf die Konzentration der denitrierten Nitrose verbraucht werden. Um nach Gleichung IIb, aufgelöst außerdem noch in γ) und δ), überhaupt aber arbeiten zu können, ist wegen der endothermischen Reduktion des N_2O_3 zu NO, die $n = 20,1$ Kal. absorbiert, eine dauernde Zuführung entsprechender Wärmemengen erforderlich.

Gerade in der Ermöglichung dieses Reduktionsvorganges nach IIb scheint mir die Notwendigkeit einer dauernden größeren Wärmezufuhr begründet zu sein, will man nicht nur Denitrierung erzielen, — die auch durch die hydrolytische Kammergleichung Ib vollkommen erreicht werden kann, — sondern will man dem Glover seine um 50% wirksamere Schwefelsäurebildungskapazität lediglich auf Grund der in ihm tätigen Reaktionen erhalten.

Daß vollkommene Denitrierungen bei entsprechender Verdünnung, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erreichbar sind, ist aus der Literatur zur Genüge bekannt; Gaseintrittstemperaturen von $90-100^\circ$ sollen unter Umständen durchaus ausreichend sein. Auch das Arbeiten mit dem Nieden-

fürschen System bestätigt diese alte Erfahrung; andererseits erbringt es den Beweis, daß — wenn es notgedrungen lediglich auf die Denitrierung durch die um 50% an sich unfruchtbare Hydrolyse ankommt — es in dieser Beziehung selbst bei SO_2 -reichsten Gasen Temperaturgrenzen nach unten gibt. Gaseintrittstemperaturen von $70-80^\circ$ genügen bei einer Stärke der Berieselungssäure von $55\frac{1}{2}^\circ$ Bé. und mehr eben nicht mehr, um die hydrolytische Denitrierung schnell genug vor sich gehen zu lassen, so daß die unten ablaufende Säure nitrosefrei sei. Derart hohe Gehalte von 0,4—0,8% 36proz. HNO_3 beweisen aber, — und das ist der für mich in bezug auf die vorliegenden Fragen wichtigste Punkt, — eine derartig niedrige Gastemperatur von $70-80^\circ$ kann demnach niemals genügen, die weit mehr Wärme absorbierende, die endothermische Reaktion nach δ) in sich schließende Denitrierung nach IIb zu ermöglichen, wenn sie nicht einmal ausreichend ist, die lediglich exothermisch verlaufende Reaktion nach Ib in vollkommener Weise verlaufen zu lassen. Bereits in meinem Aufsatze über das Niedenführsystem II. (diese Z. 19, 478 [1906]) hatte ich auf diese Tatsachen hingewiesen, wenn ich begreiflicherweise damals auch davon absehen mußte, meine Behauptungen zu begründen, daß Gaseintrittstemperaturen von $70-80^\circ$ unmöglich genügen könnten, um dem Glover seine hervorragende Eigenschaft als Schwefelsäurebildner vollauf zu erhalten. Durch größere Verdünnung über $55\frac{1}{2}$ Bé. hinaus läßt sich wohl eine schnellere und vollkommenere hydrolytische Denitrierung nach Gleichung Ib erzielen, nicht aber ein in Wirksamkeitstreten der Gleichung IIb. Anstatt die N_2O_3 -Mol. unten zur direkten Bildung eines weiteren H_2SO_4 -Mol. nach der endothermischen Gleichung δ) zu veranlassen, unter eigener Reduktion zu NO, steigen beim Niedenführverfahren die NO-Mol. nach oben und wirken unter Eliminierung der Gleichung α) auf SO_2 , O, H_2O kondensierend ein unter Nitrosylschwefelsäurebildung nach Gleichung β). — So erklärt sich das außerordentlich verminderte Schwefelsäurebildungsvermögen des Niedenfürschen Denitrierglovers, und so wird es jetzt auch verständlich, wenn ich damals schon den Rat gab, die Röstgase anstatt mit $80-90^\circ$ mit etwa $150-160^\circ$ zur Verwendung zu bringen, mit einer Temperatur, die gerade auf Grund der Niedenfürschen Versuche aller Voraussicht nach ausreichend sein dürfte, das volle Inwirksamkeitstreten der Gleichung δ) zu ermöglichen.

Auf Grund meiner Ausführungen glaube ich meiner Überzeugung Ausdruck geben zu dürfen, daß es möglich sein sollte, in Anwendung der aus der somit modifizierten Glovertheorie gezogenen Schlüsse die Reaktionstätigkeit des Glovers und damit seine Wirksamkeit als Schwefelsäurebildner erheblich zu heben. — Es wird das Bestreben darauf gerichtet sein müssen durch künstliche Kühlung der Oxydationszone, — die sich auf verschiedene Weise erzielen läßt, durch Einbauung von Kühlsystemen, von Kühlrohren oder selbst durch größere Höhe des Turmes — möglichst viel Reaktionswärme aus α) und β), d. h. nicht allein die aus der Bildung der beiden Nitrosylschwefelsäure-Mol., sondern auch die Oxydationswärme von 2 NO zu N_2O_3 hinwegzunehmen und somit möglichst viel NO-Mol. Ge-

legenheit zu geben, Nitrosylschwefelsäure zu bilden und als Nitrose wieder nach unten zu fließen.

Ich bin, wie erwähnt, mir wohl bewußt, mit meinem Vorschlage in dieser Form mich zu alten, hergebrachten Anschauungen in Gegensatz zu setzen, nach denen eine zu große Höhe des Turmes resp. zu starke Kühlung oben eine Kondensation von Wasserdämpfen dort und damit eine zu frühzeitige Denitrierung durch Hydrolyse, also eine Beeinträchtigung der Wirksamkeit des Grovers als Schwefelsäurebildner, nach sich ziehen würde. Daß eine solche Denitrierung oben durch Hydrolyse, wenn auch nicht immer ganz zu umgehen, so doch nach Möglichkeit zu vermeiden ist, war mit vollem Berechtigung nicht nur Lunge's Ansicht (diese Z. **16**, 594—595 [1903]), sondern ist auch wohl die der meisten Fachgenossen. Trotzdem gebe ich mich der Befürchtung nicht hin, bei der von mir vorgeschlagenen Arbeitsweise, — die, wie wir später sehen werden, erhebliche niedrigere Gaseintrittstemperaturen und stärkere Berieselungssäure als bisher bedingt, — könnte diese nachteilige Reaktion in gesteigertem Maße auftreten. Bei fast völligem Verzicht auf Konzentrationswirkung des Grovers durch Verdampfung kann die unten herausgedampfte Wassermenge eben so bemessen sein, daß sie zur Schwefelsäurebildung im Turm annähernd aufgebraucht wird. Trotzdem wird die unten ablaufende Säure durch Aufnahme entsprechend mehr gebildeter neuer Säure doch dieselbe oder sogar eine noch höhere Konzentration haben können als bisher. Es ist eben zu berücksichtigen, jeder energischeren Kühlung oben muß eine erhöhte Reaktionstätigkeit zunächst oben und darauf unten im Turm entsprechen.

Ebenso wie ich mich so zu erweisen bemühte, die Temperatur der oberen Reduktionszone sei herabzusetzen, ebenso bin ich, und dieses Mal in Gemeinschaft mit vielen Fachleuten, der Ansicht, Gaseintrittstemperaturen von 350—400° sind zum Zwecke lediglich der Denitrierung bei Verzicht auf Konzentrationswirkung selbst nach der eine endothermische Reaktion in sich begreifenden Gleichung IIb durchaus nicht erforderlich.

Um meinen Anschauungen in bequemer Weise Ausdruck zu geben, habe ich mich der allgemein bekannten Lunge'schen Theorie bedient. Aber auch Raschig's Theorie, die gleichfalls auf der Anwesenheit von NO im Glover und auf der Wirksamkeit von N₂O₃ basiert, läßt sich in ihren Hauptprinzipien mit meinen Anschauungen wohl in Einklang bringen. Aus beiden Theorien, Lunge's sowohl als Raschig's, geht mit Sicherheit hervor, daß der Gloverprozeß in lokal getrennten Phasen, der Oxydationsphase in der kalten und der Reduktionsphase in der heißen Zone verlaufen muß, die mit nach oben und unten sich abschwächenden Intensitäten allmählich ineinander übergehen. So mit ist es begreiflich, daß dieser Prozeß bei gewissen mittleren Temperaturen von etwa 50—90° als ein sekundärer und dementsprechend außerordentlich langsam verlaufender sich auch in der dem Glover folgenden Kammer abzuspielen vermag, da ja die Wände um 40—50° kälter sind als das Innere der Kammer. Geht Raschig aber so weit, Glover- und Kammerprozeß direkt zu identifizieren — eine

Anschauung, der Lunge, wie oben erwähnt, neuerdings beitritt —, so meine ich, paßt er mit dieser seiner Glovertheorie sich den Kammerbedingungen so wenig an, daß es schlechterdings nicht gut zu verstehen ist, wie bei einer annähernd durchgehend gleichen Temperatur in der Kammer die so grundverschiedenen Oxydations- und Reduktionsphasen vor sich gehen sollen. Er begeht allerdings in seiner Abhandlung (diese Z. **18**, 1316 [1905]) den fundamentalen Fehler anzunehmen, auch die Oxydation des NO zu N₂O₃ sei, wie die Reduktion der Nitrosylsulfonsäure resp. der N₂O₃ zu NO, ein endothermischer Prozeß, der bei der niedrigen Kammertemperatur natürlich entsprechend langsamer verlaufen müsse als bei der erheblich höheren im Glover, ergo aber der ganze Prozeß in der Kammer durch Temperaturerhöhung a priori beschleunigt werden könne. Nicht dadurch, daß auf Grund seiner in dieser Beziehung unzutreffenden theoretischen Anschauung allein Wärme der Kammer zugeführt wird, könnte sich das Inslebtreten des Gloverprozesses hier ermöglichen lassen, sondern notwendigerweise erst dadurch, wenn es möglich wäre, alternierend zu heizen und zu kühlen. Lunge's alter Kondensations-theorie für den Hauptkammerprozeß, die nicht auf verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs basiert, die mit der einen Oxydationsstufe, dem N₂O₃, auskommt, ist in dieser Beziehung durchaus der Vorzug zu geben, nicht nur, weil sie der lokal getrennten Oxydationszone und Reduktionszone nicht bedarf, die Reaktionen vielmehr nach ihr sich durchgehend an denselben Stellen zu vollziehen vermögen, sondern weil nach ihr Theorie und Praxis hinsichtlich der allein notwendigen Ableitung der Reaktionswärme, um desto größere Intensität des Prozesses zu erzielen, durchaus im Einklang stehen. Mit diesem Postulate scheint freilich die jüngste Lunge'sche der Raschig'schen angepaßte Theorie nicht viel weniger zu kollidieren als diese selbst.

Ein so überzeugter Anhänger Lunge's alter Glover- und Kammertheorie ich bin, so kann ich mich seinen Ansichten nicht anschließen, die er in seinem Lehrbuch S. 674—675 (1903) über die sekundäre Reaktionstätigkeit der Gase nach der Glovergleichung in der ersten Kammer äußert. Aus den verschiedensten Gründen kann ihr Auftreten an dieser Stelle von nur ganz untergeordneter Bedeutung sein. Aber noch ein anderer, äußerst wichtiger Umstand kommt hinzu, der bisher nicht die genügende Berücksichtigung gefunden hat und der mir geeignet zu sein scheint, selbst ihrem höchst sekundären Auftreten hier recht sehr bald ein Ende zu bereiten. Wenn Gastemperaturen von 90—100° ein minimales Inwirksamkeittreten dieses Glovervorganges nach IIb auch nicht völlig auszuschließen vermögen, bei wohl verstanden stark konzentrierten Gasen, so ist doch nicht zu vergessen, daß diese im Anfang der ersten Kammer schon erheblich weniger konzentriert sind als im Glover und daß sie fortschreitend immer ärmer werden müssen an SO₂ und O, bei im Verhältnis von O : SO₂ stets steigendem Gehalt des erstenen.

Je ärmer die Gase an umzusetzender Materie werden, je geringer also die zum Austrag kommende Reak-

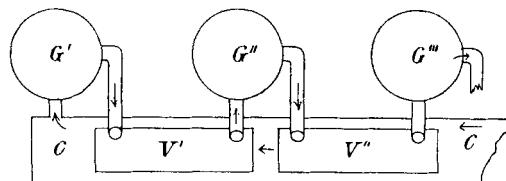
tionswärme ist, desto größer müssen bei den stetig sich steigernden Mengen inerter Gase im Verhältnis zur SO_2 , die notgedrungen auf dieselbe Temperatur gebracht werden müssen, die künstlich zugeführten Wärmemengen sein, um dieselbe Reduktionstemperatur zu erreichen. Um aber bei der im Verhältnis von $\text{O} : \text{SO}_2$ sich stetig steigernden und der Reduktion von N_2O_3 zu NO im Sinne der Gleichung δ entgegen wirkenden Sauerstoffmenge diese Reaktion dennoch ermöglichen zu können, genügt nicht dieselbe hohe Temperatur der Reduktionszone, sondern sie bedarf einer dauernden Steigerung. Da die Möglichkeit der in dieser Weise sich steigernden Temperatur der Reduktionszone in den Kammern nicht im entferntesten gegeben ist, — im Gegenteil, sie werden ja von vorn nach hinten kälter, — wird sofort die bequemer verlaufende und keiner Temperaturzuführung bedürfende Hydrolyseierung der Nitrosylschwefelsäure Platz greifen, und nach wenigen Augenblicken wird das N_2O_3 im Sinne der Gleichungen Ia und Ib vollkommen Sieger sein. Der Überschuß von NO in der ersten Kammer über das stöchiometrische Verhältnis $\text{NO} + \text{NO}_2$, der vermutlich gering ist und schnell abnimmt, findet eine Erklärung schon dadurch, daß ein Teil der im Glover nicht oxydierten und nicht als Nitrosylschwefelsäure zurückgesandten NO-Mol. auch in der Gasleitung nicht genügend Zeit und Gelegenheit zur Oxydation hat, und deshalb eben als NO in die Kammer treten muß, dort an den Kammerwänden usw. Gelegenheit zur Oxydation suchend.

Wollte man in der Kammer Schwefelsäurebildung nach der Glovergleichung ermöglichen, so würde man sich die Kammer zu denken haben als eine Art langen *Wardischen Kanals*, in dem die Eintrittsgase, die an SO_2 und O bereits ärmer sind als im Glover, eine höhere Reduktionstemperatur als die für den Glover als minimalist gestattete, also etwa eine Temperatur von beispielsweise 150—160° vorfinden müßten. Gelegenheit müßte dann gegeben sein zur kräftigen Kühlung, und die darauf folgende Reduktionszone müßte etwa 180° warm sein, und in diesem Sinne fort mit dauernd steigenden Temperaturen der Reduktionszonen. Daß derartige Ideen unausführbar sind, liegt auf der Hand. — Außerdem wird stets das Streben darauf gerichtet sein müssen, die Reaktionstätigkeit nicht nur im chemischen, sondern auch im mechanischen Sinne möglichst günstig zu beeinflussen, und in dieser Beziehung ist es *Lunge's* unbestritten Verdienst, der Idee der Reaktions- oder Zwischentürme auf Grund seiner Auffassung allgemeine Anerkennung verschafft zu haben. Es ist auch wohl schon vorgeschlagen worden, ein System ganz aus Platten türen zu bauen (diese Z. 15, 251 [1902]), *Lunge* ist jedoch der Ansicht (Lehrb. I 438, 1903), vorläufig sei die Kammer unmittelbar hinter dem Glover doch wohl der billigste Apparat zur Herstellung von Säure; er glaubt indes, das letzte Wort in dieser Sache sei noch nicht gesprochen, und überläßt die Weiterentwicklung dieser Frage, die prin-

zipiell nicht als irrational hinzuellen sei, der Zukunft.

An dieser Stelle möchte ich nun einsetzen und einen Vorschlag machen, der vielleicht geeignet ist, dieses Problem einen Schritt voranzubringen, und zwar dadurch, daß ich die *Lunge'sche* Idee des Kammerersatzes durch Reaktionstürme kombiniere mit der Idee der weiteren Erzwingung der Schwefelsäurebildung nach den Gloverreaktionen IIa und IIb, die als solche ja schon um 50% wirksamer sind, als die in der Kammer zu ermöglichen den Reaktionen Ia und Ib. Das Wesen dieses im D. R. P. 169 729 niedergelegten Verfahrens kurz schematisch zu skizzieren, möge mir am Schlusse meines Vortrages gestattet sein.

$G' G'' G'''$ sind drei gloverartige Reaktionstürme mit oben eingebauten Kühlssystemen. Die im Gassammelkanal des Kiesofens sorgsamst vor Abkühlung geschützten Röstgase treten mit ungefähr 500° in den unmittelbar an den Kiesofen sich anschließenden, gleichfalls sorgsamst vor Abkühlung geschützten Kanal C, in dem mehrere aus säurebeständigem Material gefertigte Gasvorwärmer V' V'' usw. liegen, die von den heißen Röstgasen umspült und mittels Heizröhren durchzogen werden. V'' als der dem Eintritt der Röstgase am nächsten liegende Vorwärmer wird natürlich stärker geheizt werden als V' . — Diese Vorwärmer sind so kon-



struiert, daß die sie nach dem Gegenstromprinzip durchziehenden zu heizenden Turmgase in V'' beispielweise auf 190—200° erwärmt werden, in V' auf etwa 170—180°, und daß das den Kanal C verlassende, somit abgekühlte Kiesofengas mit einer Temperatur von etwa 150—160° in den ersten mit Nitroso berieselten Glover G' einzutreten vermag.

Inwieweit meine Eintrittstemperatur von 150 bis 160° der Gase in den ersten Glover G' den Bedingungen entsprechen wird, das Denitrierungs optimum nach der Glovergleichung IIb zu erzielen, wird sich mit positiver Sicherheit nicht voraussagen lassen, da Versuche im Kleinen in dieser Beziehung wie in so mancher anderen völlig irreleitend sein würden. Gerade aber die bereits mehrfach erwähnten *Niedenhurischen* Versuche mit dem Denitrierglover bieten indes eine Gewähr, daß diese Temperatur unter den bekannten Voraussetzungen ausreichend sein dürfte, — wenn sie sogar nicht etwas tiefer liegt —, da der in Frage stehende Reduktionsprozeß ja nicht in seiner Totalität ein endothermischer, sondern nur ein eine endothermische Reaktion in sich schließender ist. Das bei dem reichen Gehalt der Gase an SO_2 relativ leicht zu erreichende Reduktionsoptimum nach IIb setzt schnell die NO-Mol. in Freiheit, die von dem Zuge nach oben getragen, bei durch Einfüllung gekühlter Berieselungssäure und durch andauernde Kühlung mittels eines eingebauten Kühlssystems erzeugten niedrigen Temperatur in der obe-

ren Kühlzone schnellstens in weit höherem Maße als bisher Gelegenheit zur Oxydation finden und, somit eine weit nitrosereichere Säure liefernd als bisher, in dieser wieder zur Reduktion und Denitrierung nach unten fließen. In der Annahme, bei bisherigen Temperaturen von 50—60° der aus dem Glover austretenden Gase sei das Oxydationsoptimum eben noch nicht erreicht gewesen, würde rationellerweise etwa so zu arbeiten sein, daß die in dieser Oxydationszone nicht umgesetzten Gase mit beispielsweise etwa 30—40° aus dem Glover treten. Die Gase werden darauf in einer gekühlten Gasleitung in den von den Kiesofengasen geheizten Vorwärmer V' geleitet, wo die durch Kühlung soeben gebildete Nitrosylschwefelsäure bei dessen hoher Temperatur nach der Glovergleichung IIb denitriert werden muß. Es ist somit ein Paar vollkommener Gloverzonen mit auf- und abgehender Bewegung der Agentien geschaffen worden und außerdem in der Leitung und im Vorwärmer ein Paar derartiger Zonen mit einfach durchgehender Bewegung.

Die in V' auf 170—180° gebrachten Gase, — diese Temperatur wird nicht nur durch die Beheizung erreicht, sondern ist auch eine Folge der hier vor sich gehenden Reaktion, — treten alsdann in den II. Glover G'' ein, der mit Nitrose von 57—58° Bé. oder mit Schwefelsäure allein berieselt, das zweite Paar kompletter Gloverreduktions- und Oxydationszonen liefert. Die von hier entweichenden Gase werden durch eine gleichfalls gekühlte Gasleitung in den Vorwärmer V'' geleitet, von wo sie nach Passieren des zweiten Paars einfach durchgehender Zonen mit einer Temperatur von etwa 190—200° in den Glover G''' treten. Besonders bei Türmen von größerem Querschnitt als üblich wird hinter dem dritten Turm eine derartige Erschöpfung der Gase an SO₂ und O vorauszusetzen sein, daß die jetzt zur Ermöglichung der Schwefelsäurebildung nach den Glovergleichungen erforderlichen hohen Reduktionstemperaturen mit industriell bequemen und billigen Mitteln sich nicht mehr erreichen lassen werden; man wird deshalb gut tun, die Aufarbeitung der so erschöpften Gase in einer kleinen Endkammer oder, will man bei dem Turmprinzip bleiben, in gewöhnlichen Reaktionstürmen vorzunehmen.

Die Oxydationszonen, deren Temperatur bei dem steigenden Gehalt an Sauerstoff im Verhältnis von O : SO₂ mitzusteigen hat, werden so zu temperieren sein, daß das jeweilige Oxydationsoptimum möglichst erreicht wird. Auf eine arithmetische Gesetzmäßigkeit, meine ich, sei hier in der Praxis weniger Gewicht zu legen als gerade darauf, die Temperatur dieser Zonen soweit als möglich im Sinne der Theorie durch die leicht gegebenen Mittel des langsameren und schnelleren Durchlaufes des Kühlwassers durch die Kühlsysteme zu beeinflussen. — Eine Voraussetzung des Gelingens dieses Vorschlages ist, wie erwähnt, eine ziemlich starke Berieselungssäure; die in den Vorwärmern V' und V'' bei dem relativen Wassermangel dort und den hohen Temperaturen gebildete starke nitrosehaltige Säure, die zur Denitrierung die Türme auf alle Fälle passieren muß, gibt ein bequemes Mittel an die Hand, die Berieselungssäure beliebig zu verstärken.

Für die Vorwärmern, — unzweifelhaft ein diskutabler Punkt, den ich keinesfalls verkennen will,

— die richtige, allen Anforderungen entsprechende Konstruktion zu finden, wird eine Sache der Erfahrung sein müssen. Alle säure- und hitzebeständigen Materialien, wie Steingut, Lava oder das Neutral-eisen kommen zu ihren Ausführungen in Betracht, von denen das letztere auch gestattet, Röhren von einer Wandstärke auszuführen, die die Wärmeübertragung erheblich erleichtern. Eindeckungen und Verstopfungen dieser Apparate durch Flugstaub müssen natürlich vermieden werden; bei den Fortschritten auf dem Gebiete der Verhinderungen der Flugstaubbildung und der Ausscheidung deren letzter Resto durch einfachste Mittel erscheint dieses Ziel durchaus realisierbar.

Als Wärmequelle benutze ich in meinem Beispiel die Hitze der Röstgase; nichts steht aber dem im Wege, auch andere kostenlose Wärmequellen zu diesem Zwecke zur Verwendung zu bringen. Seine Verwendung wird indes stets den ganz besonderen, unschätzbaren Vorzug haben, daß bei einem etwaigen Undichtwerden oder Springen der Heizröhren Verluste, wie in allen anderen Fällen, nicht entstehen können, ja daß nicht einmal sofortiges Stilllegen der Anlage erforderlich sein würde.

Beiträge zur Titration der Phosphorsäure.

Von LUDWIG SCHUCHT-Vienenburg.

(Eingeg. d. 6./8. 1906.)

In dieser Zeitschrift 18, Heft 26 (1905) und 19, Heft 5 (1906) wurde näher dargelegt, daß die direkte Titration der Phosphorsäure mit Natronlauge nicht so glatt vor sich geht, wie die der HCl, HNO₃ und H₂SO₄, und daß sie bei Gegenwart von sauren phosphorsauren Sesquioxiden, in Superphosphatlösungen, sogar geradezu fehlerhaft ist.

Nach alter Vorschrift titriert man 50 ccm Superphosphatlösung = 1 g Superphosphat (20 g : 1 l) mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Es muß diese Stärke genommen werden, da bei ihr erst der Übergang scharf ist; er ist weniger scharf bei $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge, weil NaH₂PO₄ auf Methylorange nicht vollständig neutral reagiert, sondern schwach sauer. Bei $\frac{1}{10}$ -n. Lauge tritt eine kurze Übergangsfärbung ein, von rein saurer bis zur ausgesprochen basischen Reaktion, etwa 0,3 ccm dcr $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entsprechend. Es ist bis zur beginnenden Bildung von Na₂HPO₄ zu titrieren, das mit Methylorange basisch reagiert.

Von einer Superphosphatlösung mit 6,3% freier P₂O₅ wurden 50 ccm mit $\frac{1}{2}$ -n. Lauge titriert; Befund 7,6% freie P₂O₅, Gewicht des Niederschlags 0,0124 g und 0,0122 g. Wurden diese 50 ccm mit 150 ccm Wasser verdünnt, so ergab die direkte Titration 7,1% freie P₂O₅, und das Gewicht des Niederschlags betrug 0,0076 g und 0,0069 g; bei einer Verdünnung mit 300 und 500 ccm Wasser wurden gleichmäßig 6,7% freie P₂O₅ gefunden. Man ersieht hieraus, wie das Wasser die Resultate beeinflußt; man kommt der Wahrheit am nächsten, wenn obige 50 ccm Superphosphatlösung mit 300 ccm Wasser verdünnt werden.