

eine eingehendere Würdigung der Krystallinitäts-theorie der Kolloide den Schluß des Vortrages bildet.

**Fachgruppensitzungen.** (Bericht im nächsten Hefte.)

#### Der Kommers,

gegeben vom Frankfurter Bezirksverein am Donnerstag den 16./9. abends 9 Uhr im großen Saale des Kaufmännischen Vereins am Eschenheimer Turm.

Diese Veranstaltung des festgebenden Bezirksvereins nahm einen außerordentlich glücklichen Verlauf. Von den Rednern des Abends sprach Prof. Becker über den Verein deutscher Chemiker als einen neutralen Boden, auf dem sich Unternehmer und Angestellte friedlich zusammenfinden.

Prof. Dr. Duisberg verlas folgendes Antworttelegramm S. M. des Kaisers:

„S. M. der Kaiser und König lassen dem Verein deutscher Chemiker für die freundliche Begrüßung bestens danken. Auf allerhöchsten Befehl der geheime Kabinetsrat v. Valentini.“

Dir. F. Lüty spricht dem Frankfurter Bezirksverein namens des Hauptvereins herzlichsten Dank aus; er konnte nicht genug die freundliche Aufnahme seitens der Frankfurter Kollegen, die Vortrefflichkeit alles Dargebotenen und das tiefe Gefühl der Dankbarkeit, von dem alle beseelt seien, hervorheben.

Dr. Ratschig vertieft sich in Frankfurts Vergangenheit und fordert zu einem Hoch auf die chemische Industrie in und um Frankfurt auf. Geh. Kommerzienrat Gans feiert die Beamtenschaft der chemischen Industrie.

#### Besichtigungen.

am Freitag den 18./9. vormittags und nachmittags.

Wer vormittags soviel Zeit erübrigen konnte, insbesondere also die Damen, nahm die internationale Luftschiffahrtsausstellung (Ila) und die Ausstellung chemischer Apparate in Augenschein. Der Nachmittag war dem Besuche der Dyckerhoffschen Zementfabrik in Biebrich a. Rh., der Schauumwinfabrik Burgeff & Co. in Hochheim a. M., der Platinschmelze von W. C. Heraeus in Hanau, der Felten- und Guillaume Lahmeyer-Werke, und der Adlerwerke vorm. Heinr. Kleyer gewidmet.

#### Vergnügungen.

Am Freitag Abend hatten viele Festteilnehmer die freundlich gebotene Gelegenheit benutzt, die Stätten darstellender Kunst, Oper und Schauspielhaus zu besuchen. Die Theaterverwaltungen waren dem Kunstsinn der Chemiker durch liebenswürdiges Angebot ermäßiger Eintrittspreise entgegengekommen.

Einen würdigen Abschluß fand dann die Hauptversammlung mit der Rheinfahrt am Sonnabend. Vormittags 9 Uhr stand auf dem Hauptbahnhof Frankfurt ein Sonderzug bereit, der die Festteilnehmer nach Biebrich führte. An einen Spaziergang nach dem Rheinufer schloß sich eine Dampferfahrt bis zur Loreley und zurück bis Abmannshausen. Hier fand gemeinschaftliches Mittagessen in der „Krone“ statt.

Nach einer Fülle von Tischreden, die einem kleineren Kreise galten, ergriff Dr. Quincke das Wort zu einer allgemeinen, höchst launigen und humorvollen Rede, deren Inhalt auch nur andeu-

tungsweise wiederzugeben uns leider der Raum mangelt.

Um 6 Uhr gings mit dem Dampfer nach Biebrich zurück. Sobald der Dampfer aus dem rheinischen Schiefergebirge heraus in jenen von flacheren Ufern umsäumten Teil des Rheins einlief, der zurzeit vollufrig fließend wie ein weites Meer flutete, erglänzte bald hier bald dort, wo chemische Fabriken ihre hohen Schloten in die Lüfte ragen ließen, das Ufer in magischer Beleuchtung, lautes Hurra erklang und donnernde Böllerschüsse, vom Dampfer aus fleißig erwidert, hallten von Ufer zu Ufer. Hier fand das schöne Fest eigentlich sein Ende; das in Wiesbaden geplante Kurhausfest konnte bei der Ungunst der Witterung — schon nachmittags hatte sich Regen eingestellt — leider den gehegten Erwartungen nicht entsprechen. Etwas enttäuscht trat man um 11 Uhr nachts die Rückfahrt von Wiesbaden nach Frankfurt an. Am folgenden Sonntagmorgen fuhr jeder wieder der Heimat zu mit dem Gedanken: Hoffen wir auf ein gleich schönes Fest im nächsten Jahre in München.

## Rauchschäden durch Dampfkesselfeuerungen.

Von Prof. Dr. W. HERBIG-Chemnitz.

(Eingeg. 25.8. 1909.)

Die im Jahre 1908 bei Paul Parey-Berlin erschienenen Druckschriften von H. Wislicenus: „Über die Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen gegen Rauchschäden“ und von E. Schröter: „Die Rauchquellen im Königreich Sachsen und ihr Einfluß auf die Forstwirtschaft“, bilden eine wertvolle Ergänzung der bekannten älteren Arbeiten Stöckhardts<sup>1</sup>), Freitags<sup>2</sup>), von Schröders, von Schröders Reuß<sup>3</sup>), Clemens Winklers<sup>4</sup>) und der neueren Forschungen von R. Hasencler<sup>5</sup>), H. Ost<sup>6</sup>) und H. Wislicenus<sup>7</sup>).

In den oben genannten Veröffentlichungen werden in übersichtlicher Zusammenstellung die Gefahren behandelt, welche der Forstwirtschaft und der Bodenkultur im allgemeinen durch die Abgase der Industrie drohen.

Unter diesen Abgasen spielen nun die Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen insofern eine recht bedeutsame Rolle, als durch den Verbrauch großer Mengen schwefelhaltiger Kohlen ganz enorme Mengen von schwefeliger Säure der Theorie nach erzeugt und durch die Schornsteine in die Atmosphäre befördert werden, so daß namentlich bei ungünstiger Lage des Forstbetriebes zu den raucherzeugenden Industriestätten eine Schädigung der Bestände herbeigeführt werden kann.

Die Störungen der Vegetation, welche durch

<sup>1)</sup> Tharandter forstl. Jahrbuch 1853, 9. Band.

<sup>2)</sup> Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1873, 1875.

<sup>3)</sup> Die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase. Berlin 1883.

<sup>4)</sup> Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes 1899.

<sup>5)</sup> Chem. Industrie 1895 und 1896.

<sup>6)</sup> Chem. Industrie 1900 p. 92. Chem. Ztg. 1896, p. 165.

<sup>7)</sup> Diese Z. 1901, 689.

die Abgase der Industrie hervorgerufen werden, wurden bereits von Stöckhardt als chronische und akute Schäden unterschieden.

Die Dauer der Einwirkung ist besonders bezeichnend für die chronische Beschädigung, die in langandauernder Einwirkung gering konzentrierter Gase, namentlich der schwefligen Säure, auf die Baumvegetation besteht. Eine Erhöhung der Konzentration kann den Einfluß der Zeitdauer der Gaswirkung in einem solchen Maße ausschalten, daß von der Konzentration 1:10 000 aufwärts die schweflige Säure in die Gruppe der akut schädigenden Gase eintritt.

Die Wirkungsform der letzteren besteht darin, daß die Schädigung nicht allmählich, sondern einmal oder wiederholt rasch verlaufend eintritt, daß die Assimilationsorgane mehr oder weniger verletzt und Zuwachsstörungen verursacht werden, und daß bei mehrmaliger Wiederholung das Absterben der Pflanzen schnell herbeigeführt wird.

Man spricht im allgemeinen die durch geringe Konzentrationen der schwefligen Säure erzeugten Schäden als chronische an, während die sog. hydrophylen Säuren  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und die Verbindung  $\text{SiF}_4$  durch die Intensität ihrer Wirkung für die akuten Schäden in Betracht kommen.

Wislicenus hat die als Ursachen der Rauchschäden zu bezeichnenden Gewerbebetriebe in sog. Rauchgefahrentypen eingeteilt.

Die einem Betrieb innenwohnende Fähigkeit, chronische Schäden zu verursachen, wird durch den Koeffizienten  $c$ , die akut zu schädigenden durch  $a$  bezeichnet. Durch Ansetzen von Zahlenindices an diese Buchstaben bringt Wislicenus den Grad der Gefährlichkeit zum Ausdruck. Die Beurteilung der Betriebe erfolgt hierbei nur nach der Art und der Konzentration der Abgase. Werden z. B. der industriellen Dampfkesselfeuerung die Schädenkoeffizienten  $a_1$  und  $c_2$  gegeben, so bedeutet dies, daß die schweflige Säure der Rauchgase akute (a) Beschädigung im 1. Grade, chronische (c) im 2. Grade hervorzubringen vermag.

Mit der Entfernung vom Ursprungsort wird die Konzentration der Essengase niedriger. Das akute Schädigungsvermögen wird also gleich Null, während das chronische so lange noch anhält, bis der für die Pflanzen geltende unschädliche Verdünnungsgrad erreicht ist.

Bezeichnet man die Holzfeuerung als unschädlich mit  $a_0c_0$ , so ergibt sich folgende Skala:

1. Kesselfeuerung . . . . .  $a_1c_2$
2. Bleicherei, Sulfitcellulose . . . . .  $a_2c_3$
3. Tonwaren und Porzellanherstellung . . . . .  $a_3c_2$
4. Ziegelei . . . . .  $a_4c_2$
5. Chemische Fabriken  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . .  $a_3c_3$
6. Glashütten, Superphosphate, Emaillierwerke . . . . .  $a_4c_3$
7. Blaufarbenwerke, Metallhütten . . . . .  $a_4c_4$

Wenn auch die Kesselfeuerungen nach dieser Einteilung in Bezug auf die Gefährlosigkeit der Vegetation gegenüber eine recht günstige Stellung einnehmen, so ersieht man doch bei der Lektüre der oben erwähnten Schriften, daß die Forstsachverständigen den Rauchgasen der Dampfkesselfeuerung, namentlich bei Tallage der Fabrik, eine weit größere Bedeutung für die Schädigung der

Forstkulturen zumessen als in der Skala zum Ausdruck kommt. Im Nachstehenden soll nun untersucht werden, ob die Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen wirklich solche Schädenstifter sind, wie von den Forstsachverständigen behauptet wird. Ich habe es im Laufe der Jahre 1908 und 1909 an einer größeren Dampfkesselanlage, welcher man die Schädigung eines in der Nähe liegenden Waldes zuschrieb, die Rauchgase dieser allerdings nicht günstig im Tale gelegenen Fabrik auf ihren Gehalt an schwefliger Säure untersucht und bin dabei zu Resultaten gekommen, die gegenüber den Veröffentlichungen anderer Forscher so abweichend sind, daß ich diese Ergebnisse gerade im Hinblick auf die beiden erwähnten Druckschriften von H. Wislicenus und E. Schröter und auf das durch das Kgl. Sächs. Ministerium des Innern erlassene Preisausschreiben<sup>8)</sup> im nachstehenden mitteilen möchte.

Über den Gehalt der Rauchgase an schwefliger Säure sind in der Fachliteratur nur wenige Angaben zu finden.

Wislicenus (a. a. O. Seite 28) gibt die Zusammensetzung der Abgase in Volumprozenten im Schornstein an für

Dampfkessel-	N	O	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	
feuerung . .	77,41	10,13	8,73	4,70	0,063	
Hausfeuerung.	79,50	8,00	12,50	?	0,04	

An einer anderen Stelle (a. a. O. S. 27) hebt Wislicenus hervor, daß die Konzentration der schwefligen Säure 1:2000 = 0,05 Vol.-% so ungefähr dem Gehalte der gewöhnlichen Steinkohlefeuerungsgase innerhalb der Schornsteine bei einem mittleren Schwefelgehalt der Kohle zu 1% entspräche und auch die Grenzzahl überschreite, bei der für Menschen und Tiere das Atmen (0,04%) erschwert, bzw. das Leben überhaupt (0,05%) unmöglich werden soll.

E. Schröter berechnet (a. a. O. S. 7) bei Annahme eines mittleren Gehaltes an schädlichen Schwefel zu 1,5% (Differenz des in der Kohle und des nach der Verbrennung in der Asche gefundenen Schwefels) und einer 1,5 fachen der theoretisch zur Verbrennung notwendigen Luftmenge für 1 kg Kohle 0,03 kg  $\text{SO}_2$  in 12,2 cbm Abgasen, also eine Konzentration der schwefligen Säure zu 0,08 Vol.-%.

H. Ost<sup>9)</sup> untersuchte die von 9 Kesselfeuerungen einer Fabrik entweichenden Rauchgase da, wo sie aus dem Sammelkanal in den über 50 m hohen Schornstein eintraten, und fand bei wiederholter Prüfung 0,047, 0,024 und 0,035 Vol.-% schweflige Säure. Dabei war der Betrieb forciert, und man arbeitete mit einem bedeutenden Luftüberschluß. In einer anderen Fabrik entströmten einer gut geleiteten Kesselfeuerung, die mit derselben Kohle (im Mittel 3,5% flüchtigen Schwefel enthaltend) beschickt war, die Rauchgase mit 0,12 und 0,18 Vol.-%. Für eine Kohle mit 70% C., 5% H., 3,5% S., die mit der doppelt ausreichenden

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1908, 844. Es heißt da: Der Nachweis hierfür (nämlich für die Beseitigung der sauren Bestandteile) ist durch Analysen der Schornsteingas (nach zuverlässigen Methoden für die Bestimmung des Gesamtäsuregehaltes und der schwefligen Säure) zu erbringen.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1896, 165.

Luftmenge verbrannt wird, ergab die Rechnung ein Rauchgas mit 0,19%, bei 2% Schwefel ein solches mit 0,11 Vol.-% schwefliger Säure. In einer Fußnote bemerkte Ost kurz, daß die schweflige Säure mit Jodlösung bestimmt worden sei.

Die Berechnung der Konzentration der schwefligen Säure in den Rauchgasen des Schornsteins aus der Zusammensetzung der Kohle ist nun, wie bereits von Dennstedt und Haßler<sup>10)</sup> mit vollem Recht hervorgehoben wurde, in ihrer Uneingeschränktheit nicht richtig. Zunächst muß die Aufmerksamkeit auf die Oxydationsfähigkeit der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff bei höherer Temperatur, wie wir sie im Schornstein vorfinden, und zweitens auf die gleichzeitige Bildung von Ammoniak bzw. Ammoniumsulfat in den Kesselfeuerungen gerichtet werden. Wislicenus (a. a. O. Seite 27) gesteht zwar zu, daß unter Umständen ein großer Teil des verflüchtigten Schwefels in gebundener unschädlicher Form als Ammoniumsulfat entweichen kann, wenn nach seiner Ansicht die Kohle „reicherlich ammoniak bildenden Stickstoff“ enthält und nicht mit wesentlichem Sauerstoffüberschuss verbrannt wird. Er spricht aber, ohne jede nähere Begründung, diesem an sich günstigen Umstand keine so große Bedeutung zu, wie von anderen Forschern, z. B. Dennstedt, angenommen wird. Über die Ammoniabildung in Feuerungsanlagen liegt schon eine ältere Untersuchung von Hörrer<sup>11)</sup> vor. Dieser prüfte die Anwesenheit von Ammoniak in den Auspuffgasen der Lokomotive mit Hilfe des nebenstehenden Apparates. Mittels einer Dampfstrahlluftpumpe, welche vom Kessel aus gespeist wurde, wurden die Gase aus dem Schornstein durch Rohr Z in die Woulffsche Flasche W gesaugt, welche zum Auffangen des Ammoniaks und der Schwefelsäure nur mit Wasser gefüllt war, dann weiter in die Absorptionsröhren 1 und 2 geführt, von denen 1 zum Nachweis von Schwefelwasserstoff mit Cadmiumsulfat, 2 zur Erkennung der Oxydation der schwefligen Säure mit einer Jod-Jodkaliumlösung beschickt war. Die Versuche wurden an 2 Tagen in je einstündiger Fahrt bei 48 km Geschwindigkeit auf einer schweren Güterzuglokomotive vorgenommen. Das Wasser der Flasche W enthielt bei 2 Versuchen 0,1578 g und 0,0528 g SO<sub>3</sub>, 0,0028 in 0,0027 g NH<sub>3</sub> und 0,2340 Trockenrückstand. Letzterer enthielt neben freier Schwefelsäure noch Ammoniak und Eisenoxyd.

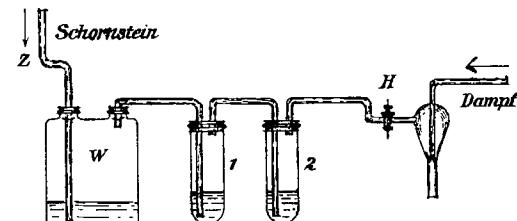
Wislicenus<sup>12)</sup> berichtete bei Besprechung der Hörrerschen Versuche in seinem Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker 1901: „Zur Beurteilung und Abwehr von Rauchschäden“ irrtümlich, daß nach Hörrers Untersuchungen der Lokomotivrauch nur Schwefelsäure (dieses „nur“ ist an der angegebenen Stelle sogar fett gedruckt), aber keine schweflige Säure enthalte.

Hörrer sagt aber ausdrücklich (a. a. O. S. 832): „Das Absorptionsrohr 2 enthielt dagegen viel Schwefelsäure, entstanden durch Oxy-

dation der entweichenden schwefligen Säure, wie auch nicht anders zu erwarten war.“ Weiter (a. a. O. S. 834): „Jedenfalls steht die Tatsache nach diesen Untersuchungen unumstößlich fest, daß mit den Verbrennungsgasen neben der schwefligen Säure auch ganz unerwartet große Mengen freier Schwefelsäure den Schornsteinen der fahrenden Lokomotiven entströmen.“

Beiläufig sei bemerkt, daß diese unrichtige Wiedergabe der Hörrerschen Untersuchungen dann auch Aufnahme in die Schröter'sche Arbeit (a. a. O. S. 8) gefunden hat und auch in der 3. Auflage des Lehrbuches der technischen Gasanalyse von Clemens Winkler (S. 151) zu finden ist.

Dennstedt und Haßler<sup>13)</sup> studierten ebenfalls die Bildung von Ammoniak in den Rauchgasen. Sie fanden in Rußproben aus Hauskaminen der Stadt Hamburg 1,9 bis 26,2% Ammoniumsulfat,



im Durchschnitt in 10 Proben 10,9% des Salzes. Bei Annahme von 10% Ammoniumsulfat im Ruß konnte so eine jährliche Produktion von 4000 dz für die Stadt Hamburg berechnet werden. Die Untersuchung von Schnee, der auf einem flachen Dache den Abgasen eines Schornsteins bei bekannter Entfernung und Windrichtung ausgesetzt gewesen war, ergab nach dreitägiger Einwirkung der Abgase auf 1 qm Schnee 0,0645 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,0079 g Ammoniak. Danach ist also mehr als der dritte Teil der Schwefelsäure an Ammoniak gebunden.

Nach Dennstedt ist die Bildung dieses Ammoniumsalzes in den Steinkohlenfeuerungen leicht erklärlich, da der Verbrennung der Kohle stets eine trockene Destillation vorangeht. „Ein Teil des in der Kohle vorhandenen Stickstoffs geht dabei in Ammoniak über, das bei den in den Kesselfeuerungen vorhandenen Sauerstoffmengen nicht verbrennt, sondern sich mit der aus dem Pyrit stammenden Schwefelsäure verbindet, deren Bildung jedenfalls schon in der Feuerung selbst, mehr aber noch im Schornstein vor sich geht. Die Menge der im Schornstein gebildeten Schwefelsäure ist sehr viel größer, als man gewöhnlich annimmt. Es ist anzunehmen, daß das in den Schornsteinen gebildete Ammoniumsulfat nur zum kleinen Teile dort verbleibt, der größte Teil wird in die Luft entweichen. Die Schädigung durch Rauchgase führt man gemeinlich auf die bei der Verbrennung gebildete schweflige Säure zurück, und man berechnet dabei schlankweg aus der Menge der verbrannten Kohle und deren mittleren Schwefelgehalt die Menge der gebildeten schwefligen Säure. Man kommt dabei aber zu sehr

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 550.

<sup>11)</sup> Stahl u. Eisen 1889, 831.

<sup>12)</sup> Diese Z. 1901, 703.

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 550.

falschen Resultaten, indem man das der Vegetation nützliche Ammonsulfat als Schädling in der Form von schwefliger Säure bucht."

Für die Ammoniakbildung bei der trockenen Destillation der Steinkohlen sind zu unterscheiden die Verhältnisse in Betracht zu ziehen, wie sie bei der Leuchtgasfabrikation auftreten<sup>14)</sup>. Diese kommen aber bei den Dampfkesselfeuerungen wohl nur zum kleinsten Teile zur Verwirklichung. Welche Mengen von Ammoniak hier gebildet werden, und welche Bedingungen in den Kesselfeuerungen der Ammoniakbildung am günstigsten sind, ist überhaupt, soweit mir bekannt, noch nicht erforscht worden. Bei der Leuchtgasbereitung gehen ca. 13—15%, im günstigsten Falle 20% des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs in Ammoniak über, während 40—50% im Koks verbleiben, und der Rest, abgesehen von dem im Cyan und den Teerbasen enthaltenen kleinen Mengen, als freier Stickstoff im Leuchtgas enthalten ist.

Bei Einwirkung wasserstoffhaltiger Gase<sup>15)</sup> auf glühenden Kohlenstoff gelingt es aber nahezu, den gesamten Stickstoff der Kohle in Ammoniak überzuführen. Ludwig Mond<sup>16)</sup> ist es gelungen, durch besondere Anordnungen bei der Vergasung der Kohle im Wassergasprozeß eine vollständige Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak zu erreichen. Er erhielt pro Tonne vergaster Kohlen 40—50 kg Ammoniumsulfat gegen 10—12 kg im Kokereiprozeß. In England werden bereits über 1 Mill. Tonnen Kohlen jährlich nach dem Verfahren von Mond vergast. Es ist nun sehr wohl denkbar, daß in den Kesselfeuerungen Perioden dieser günstigsten Entstehungsbedingungen für Ammoniak viel häufiger auftreten, als man bisher angenommen hat, so daß die Bildung größerer Mengen von Ammoniak auch in den Dampfkesselfeuerungen vor sich geht.

Den Eigenschaften des Ammoniaks und der Ammoniumsalze entsprechend werden die Mengen dieser Verbindungen in der Nachbarschaft der Feuerstelle selbst nur geringe sein können, sie werden aber mit der zunehmenden Abkühlung der Rauchgase wachsen. Es wird demnach mit der Entfernung von der Feuerstelle eine Zunahme der Ammoniumverbindungen zu bemerken sein.

Diese Vermutung wurde durch die Untersuchung der Flugaschen aus zwei Kesselsystemen und von Fußproben aus dem Schornstein der erwähnten Fabrik, 10 und 20 m über der Fuchssohle entnommen, vollauf bestätigt.

Züge und Fuchskanäle beider Systeme waren kurz vor den am 13. bis 15. August 1908 vorgenommenen Versuchen gereinigt worden.

Es wurden an beiden Systemen bezeichnet, I und II, an drei Stellen

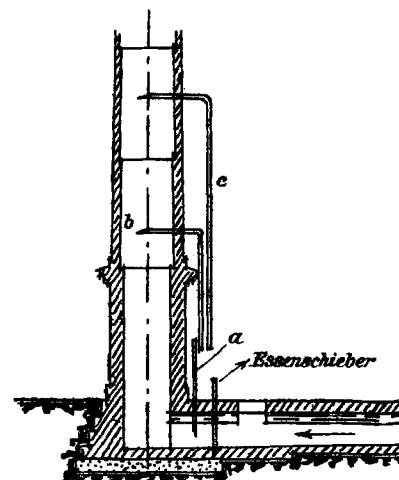
1. am Kesselschieber, bezeichnet I<sub>1</sub> und II<sub>1</sub>,
2. Mitte zwischen Kessel- und Essenschieber, bezeichnet I<sub>2</sub> und II<sub>2</sub>,
3. direkt am Essenschieber, bezeichnet I<sub>3</sub> und II<sub>3</sub>.

Flugaschenproben entnommen. Die

Entfernung der einzelnen Entnahmestellen von den Feuerstellen waren folgende:

System I: I<sub>1</sub> = 8 m, I<sub>2</sub> = 24 m, I<sub>3</sub> = 40 m  
" II<sub>1</sub> = 7,5 m, II<sub>2</sub> = 25 m, II<sub>3</sub> = 32 m

In diesen Proben werden das vorhandene Ammoniak, die Schwefelsäure der wasserlöslichen Sulfate und die der in Salzsäure löslichen Sulfate bestimmt, und dabei nachstehende Resultate erhalten.



T a f e l 1.

System I.

Entnahmestelle	Ammoniak in %	SO <sub>3</sub> wasserlöslich in %	SO <sub>3</sub> salzsauer löslich in %
I <sub>1</sub>	0,007	3,99	4,40
I <sub>2</sub>	0,04	4,51	2,20
I <sub>3</sub>	0,36	3,70	2,92
10 m über der Fuchssohle	1,46	—	—
20 m über der Fuchssohle	1,74	—	—

System II.

II <sub>1</sub>	0,001	3,98	4,50
II <sub>2</sub>	0,07	4,96	4,75
II <sub>3</sub>	0,244	4,30	5,29

Sehr beachtenswert ist hierbei, daß der wasserlösliche Auszug sämtlicher Flugaschenproben alkalisch reagiert, wobei ebenfalls wieder die Stärke der Reaktion mit der Entfernung von der Feuerungsstelle zunimmt. Dagegen zeigten die Fußproben aus dem Schornstein saure Reaktion und entwickelten beim Anrühren mit Wasser Schwefelwasserstoff. Charakteristisch sind ferner die großen Mengen wasserlöslicher und salzsäurelöslicher Sulfate. Ist die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure schon auf diese kurzen Entfernungen entsprechend den oben angegebenen Werten vorgeschritten, so darf man wohl annehmen, daß bis zur Höhe des Essenschiebers schließlich die Hauptmenge der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert ist und, soweit sie nicht als Ammoniumsulfat unschädlich gemacht ist, als freie Schwefelsäure fortgeführt wird, allerdings dann nur in Mengen, die sicher nicht mehr als geringe Bruchteile der aus

<sup>14)</sup> E. Schilling, J. Gasbel. u. Wasservorsorg. 1887, 661, 707.

<sup>15)</sup> J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1884, 357 u. 1904, 986.

<sup>16)</sup> Diese Z. 1906, 1573.

dem Schwefelgehalt der verbrannten Kohle berechenbaren Quantitäten an schwefliger Säure bzw. Schwefelsäure betragen werden.

Daß bei der Flüchtigkeit der Ammoniumsalze bei höherer Temperatur nur ein kleiner Teil des gebildeten Ammonsalzes im Ruß des Kamins haften bleibt, ist leicht einzusehen. Beträchtliche Mengen dieser Verbindungen werden entweichen, die sich leider bei der schweren Zugänglichkeit des Essenkopfes den analytischen Bestimmungen entziehen.

Wislizenus<sup>17)</sup> ist der Ansicht, daß die Geschwindigkeit der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure in der Luft meist wenig in Betracht komme, weil einerseits die völlig in der Luft aufgelösten Schwefelsäuredämpfe nicht wesentlich anders wirken werden wie die schweflige Säure, andererseits aber die Umwandlung in Schwefelsäure bis zum Auftreffen auf die Pflanzen meist nur im geringen Grade vollzogen sein mag. Mit der Bemerkung, daß die Schwefelsäuredämpfe nicht wesentlich anders wirken sollen wie die schweflige Säure, setzt sich Wislizenus in direkten Widerspruch zu folgenden von ihm<sup>18)</sup> herrührenden Ausführungen.

Es heißt da: „Der Art nach hebt sich die Wirkungsweise der gasförmigen schwefligen Säure von derjenigen der Nebel der stark wasserlöslichen (hygrophylen) Mineralsäure ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  usw.) wesentlich ab. Letztere dehnen ihre Wirkungen weniger weit im Umkreise der Rauchquellen aus als die schweflige Säure. Was ihnen aber an Extensität des Effektes abgeht, das kommt ihnen an Intensität der Beschädigung sämtlicher, auch der rauchharten, Laub- und Nadelhölzer und selbst der Kräuter zu. Sie geben mehr das Bild der typisch akuten Schäden. Werden davon nur kleinere Blattflächen betroffen, so können solche akute mehr wie Ätzwirkung verlaufende Beschädigungen oft rasch und ohne merkbare Schäden nachwirkung wieder ausheilen, selbst wenn die Symptome schlamm erscheinen. Um so mehr schädigen sie die Pflanzenindividuen, wenn größere Flächen der Assimilationsorgane betroffen werden. Ganz anders die schweflige Säure, die viel häufiger auftritt und sich in gasförmiger Gestalt viel weiter in der Luft umhertreibt und von den Pflanzen als giftiges Gas eingeatmet wird. Die  $\text{SO}_2$  bewirkt die weit ausgedehnteren chronischen Vergiftungen an den empfindlicheren und meist wertvolleren Coniferenbeständen.“ Doch dieses nur beiläufig.

Welche Bedingungen innerhalb des Schornsteins für die Oxydation der schwefligen Säure die günstigsten sind, läßt sich schwer feststellen. Über die Oxydation der schwefligen Säure durch den Sauerstoff der Luft aber bemerkt Thörner (a. a. O. S. 834), „daß seine Versuche gezeigt hätten, daß die direkte Oxydation durch den Luftsauerstoff keinswegs zu unterschätzen sei und unter günstigen Umständen ziemlich bedeutend werden kann“. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die in der Luft stets anwesenden starken Oxydationsmittel, wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd,

Salpetersäure, salpetrige Säure, wenn diese auch in der Luftvolumeneinheit nur in sehr geringen Mengen anwesend sind, doch für die Oxydation der schwefligen Säure mit in Betracht gezogen werden müssen. Die oxydierende Wirkung gewisser Luftbestandteile gibt Wislizenus (a. a. O. S. 22) zu, wenn er sagt: „Man hat ferner auch mit einem gewissen aber wenig bekannten Sättigungsvermögen der Luft für Säuren, d. h. mit einem Gehalt an Ammoniak und ähnlichen basischen Gasstoffen zu rechnen. Doch kann man annehmen, daß dieses für die schweflige Säure nur wenig in Betracht kommt, weil *ihrgenüber* die Nitrat- und Nitritbildung (gemeint ist doch  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) in der Luft die Vorhand haben.“ Wird letzteres also zugegeben, so muß dann auch eine stärkere Oxydation der schwefligen Säure durch die Luft oder die sauerstoffabgebenden Körper derselben, als sehr wahrscheinlich hingestellt werden<sup>19)</sup>.

In bezug auf die Wirkung des Wasserdampfes hat Thörner durch seine Versuche (a. a. O.) nachgewiesen, daß heißer Wasserdampf die Oxydation stark vermindert. Man wird also den Bildungsbereich der Schwefelsäure mehr in den oberen Teil des Schornsteins verlegen müssen, wie ja meine Versuche auch ergeben haben, daß die Rußproben aus den Zügen und dem Fuchskanal alkalisch, die Proben aber, welche 20 m über Fuchssohle aus dem Schornstein entnommen waren, sauer reagierten.

Was nun die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure in den Rauchgasen selbst anlangt, so habe ich speziellere Angaben darüber in der Literatur nicht finden können. Clemens Winkler bemerkt auf S. 146 seines Lehrbuches für die technische Gasanalyse, daß die Bestimmung der Gase durch Überführung in wägbare Form nur ausnahmsweise und insbesondere nur in solchen Fällen erfolge, wo der zu bestimmende Teil in geringfügiger Menge vorhanden sei, volumetrische Methoden also nicht in Anwendung kommen könnten. Die Methode von F. Reich, welche in den gasanalytischen Methoden von W. Hемpel und der Gasanalyse von Clemens Winkler eingehend beschrieben ist, kommt nur für die Bestimmung der Abgase aus Kammerbetrieben, also für höhere Konzentrationen der schwefligen Säure, zur Anwendung.

H. Ost<sup>20)</sup> gibt an, daß er bei seinen Rauchgasuntersuchungen die schweflige Säure stets mit Jodlösung bestimmt habe. Näheres aber über die Anordnung der Apparatur ist da nicht zu finden.

Die Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung der schwefligen Säure in den Rauchgasen, die nach der Berechnung aus dem Schwefelgehalt der Kohle 0,04—0,08 Vol.-% an schwefliger Säure enthalten sollen, liegen darin, daß einmal ein sehr großes Rauchgasquantum zur Untersuchung genommen werden muß, und daß man dann diese Gasmenge in nicht zu schnellem Strom durch die Absorptionsgefäß durchsaugen muß. Clemens Wink-

<sup>17)</sup> a. a. O. 22.  
<sup>18)</sup> a. a. O. 14.

<sup>19)</sup> Bernthsen (diese Z. 1909, 1168) gibt an, daß pro Hektar und Jahr in unseren Breiten bis zu 12,5 kg N in Form dieser Nitrate dem Boden zugeführt werden.

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. 1896, 165.

ler (a. a. O. S. 139) regelt die Geschwindigkeit des durch die Absorptionsflüssigkeit geführten Gasstromes nach der Absorbierbarkeit des zu bestimmenden Gases und nach der Vollkommenheit des Absorptionsapparates. Dementsprechend sollen 10—50 l Gas innerhalb 1 Stunde durch die Absorptionsgefäße gehen.

In einem Bericht der Kommission zur Bekämpfung des Rauches in Königsberg i. Pr.<sup>21)</sup> wurde nach den Angaben von Hurdelbrink bei der Untersuchung der Luft auf schweflige Säure folgende Versuchsanordnung eingehalten.

Die Luft wurde durch eine Wasserstrahlluftpumpe angesaugt und passierte ein Filter zur Entfernung des Rußes, alsdann eine Jodlösung, eine Flasche mit Eisenspänen und einen Gasmesser. Zur Absorption der schwefligen Säure dienten drei hintereinander geschaltete Flaschen mit Jod-Jodkaliumlösung. Die Absorption war trotz des schnellen Durchsaugens (in der Woche 10—40 cbm Luft) eine vollkommene. Die schweflige Säure wurde als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt, nachdem das Jod durch Eindampfen auf einer Spiritusflamme entfernt worden war. Die mit Eisenspänen gefüllte Flasche sollte die übergehenden Joddämpfe zurückhalten.

Die in Zahlentafel 4 wiedergegebenen Volumenprozente an  $\text{SO}_2$  wurden erhalten einmal titrimetrisch unter Verwendung genau eingestellter  $1/10\text{-n}$ . Jodlösung, das andere Mal gravimetrisch durch Absorption und Oxydation der  $\text{SO}_2$  mit unterbromigsaurem Natrium. E. Rupp<sup>22)</sup> verwendete für Oxydationszwecke (Ameisensäure) eine Lösung, welche erhalten wird durch langsames Zutropfen von 30 g Brom zu 30 g Ätznatron gelöst in 900 ccm Wasser, Auffüllen zum Liter.

Nach der Gleichung



würden auf 30 g Ätznatron 60 g Brom erforderlich sein. Die Rupp'sche Bromitlauge stellt also eine stark alkalische Lösung dar, bei deren Verwendung ein Entweichen von  $\text{SO}_2$  beim Durchströmen der gefüllten Zehnkugelrohre ausgeschlossen ist. Außer dieser Rupp'schen Bromitlauge wurde für mehrere Versuche auch eine Lauge verwendet, die nach obiger Gleichung hergestellt war. Die damit erhaltenen Resultate stimmten aber mit den übrigen vollkommen überein. Bei den titrimetrischen Bestimmungen wurde an den Schlauchhahn des Gasentnahmehrohrs direkt ein Zehnkugelrohr, beschickt mit titrierter Jodlösung, angeschlossen. Zur Aufnahme des durch den Gasstrom fortgerissen dampfförmigen Jods waren mit dem Zehnkugelrohr noch vier mit reiner Jodkaliumlösung gefüllte Volhard-Fresenius'sche Absorptionsflaschen verbunden.

Die Schnelligkeit des Gasstromes konnte bei diesen letzteren Bestimmungen, um keine Jodverluste herbeizuführen, nur eine mäßige sein, so daß beim Durchsaugen größerer Rauchgasmengen die Versuchsdauer unverhältnismäßig groß wird, und dadurch Fehlerquellen entstehen können.

Für die gewichtsanalytischen Bestimmungen

<sup>21)</sup> Gesundheitsingenieur 1908, 430, Nr. 27.

<sup>22)</sup> Z. anal. Chem. 1906, 256.

mit Bromitlauge und Jodlösung wurden dann zwei hintereinandergeschaltete Zehnkugelrohre mit je 75 ccm Bromlauge resp. Jodlösung, verd. auf 125 bis 130 ccm, beschickt, an welche sich ein mit Natronlauge gefülltes Péligotrohr anschloß.

Die Anwendung von Bromwasser und von Lösungen von Brom in Bromkalium, mit denen ich blinde Versuche angestellt habe, war für die Absorption der  $\text{SO}_2$  ausgeschlossen, da durch den Jodstrom schon nach sehr kurzer Zeit und selbst bei langsamem Durchströmen der Rohre das gesamte Brom fortgeführt wurde, so daß man zur Absorption des Broms doch wieder Natronlauge anschließen mußte, um das Brom zu binden.

Die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd erscheint bei dem darin stets nachzuweisenden Gehalt an Schwefelsäure unmöglich, wenn man sich nicht der Mühe unterziehen will, den Schwefelsäuregehalt des Wasserstoffsuperoxyds, durch genaue quantitative blinde Versuche bestimmt, in Rechnung zu setzen.

Bei der Bestimmung derartig geringer Mengen Schwefelsäure, wie sie sich in der Absorptionsflüssigkeit vorfinden, durch Fällung in Form von schwefelsaurem Barium, sind nun einige Fehlerquellen zu berücksichtigen. Bereits die Arbeiten von Hintz und Weber<sup>23)</sup> und von Lung<sup>24)</sup> und Stierlin<sup>24)</sup> haben gezeigt, daß bei Gegenwart von Salzen des Kaliums, Natriums und Ammoniums, z. B. den Chloriden, nicht nur Fehler durch Okklusion von  $\text{BaCl}_2$  im Niederschlag und Löslichkeit merklicher Mengen von  $\text{BaSO}_4$  im Filtrat stattfinden, sondern es gehen auch die Sulfate dieser Basen wohl in Form komplexer Salze in den  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlag ein (was hier allerdings nicht zu berücksichtigen wäre), wodurch die Wägung des rohen Niederschlags stets zu niedrige Resultate ergibt. Die verschiedenen Fehler werden aber so gut wie vollständig gegeneinander kompensiert, und dadurch schon bei Wägung des rohen Niederschlags ohne alle Korrektion richtige Werte erhalten, wenn man nach den Angaben der oben genannten Forcher so verfährt, daß man das  $\text{BaCl}_2$  nicht tropfenweise, sondern die von Lung angegebene Menge Chlorbarium, 20 ccm einer 10%igen  $\text{BaCl}_2$ -Lösung auf 100 ccm verdünnt, in einem Guss zugibt. Holliger<sup>25)</sup> machte darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung von geringen Mengen von Schwefel, wie sie sich z. B. in Kohlen vorfinden, die Verhältnisse etwas anders zu liegen scheinen. Er verbrannte die auf den Schwefelgehalt zu untersuchende Kohle in einer Parr'schen Patrone (einem Teile des für Heizwertbestimmungen konstruierten Parr'schen Calorimeters) mit Natrium-superoxyd. Die später erhaltene Lösung der Schmelze enthielt dann bei der Zersetzung mit Salzsäure etwa 18 g Kochsalz auf 400—500 ccm Wasser. Wenn man nun auch annehmen kann, daß auch bei geringen Mengen Schwefelsäure die Menge des gelösten Bariumsulfats ungefähr gleich bleibt, so ist dafür der Bariumsulfatniederschlag so wenig voluminos, daß viel weniger  $\text{BaCl}_2$  okkludiert wird, um so mehr, als die Niederschlagsbildung oft erst

<sup>23)</sup> Z. anal. Chem. 1906, 31.

<sup>24)</sup> Diese Z. 1905, 1321.

<sup>25)</sup> Diese Z. 1909, 445.

nach längerem Stehen eintritt. Es wird also in diesem Falle das gelöste Bariumsulfat nicht vollständig kompensiert durch das okkludierte Chlorbarium. Holliger (a. a. O.) bestimmte bei drei Konzentrationen, die bei Schwefelbestimmungen in Kohle möglich sind, die in einer 5%igen Chlor-natriumlösung erhaltene Menge Bariumsulfat und fand folgendes:

Tafel 2.

Angewendete $H_2SO_4$ g	Erhaltene $H_2SO_4$ g	Differenz an $H_2SO_4$ g	Differenz der $H_2SO_4$ in %
0,16730	0,16860	+ 0,00130	+ 0,8
0,16740	0,16850	+ 0,00110	+ 0,8
0,06737	0,06646	- 0,00091	- 1,3
0,06667	0,06566	- 0,00101	- 1,5
0,01116	0,00916	- 0,00200	- 17,9
0,01075	0,00882	- 0,00193	- 18,0

Auch E. Ruppin<sup>26)</sup> kommt bei der Bemerkung einer Arbeit von J. F. Sacher<sup>27)</sup> über das gleiche Thema zu dem Resultat, daß man zwar bei der bisher üblichen Fällungsweise unter sich übereinstimmende Werte erhält, besonders wenn man für sehr verd. Lösungen die Löslichkeit des  $BaSO_4$  berücksichtigt, daß man aber absolut zu niedrige Werte erhalten soll, wenn Chloride der Alkalien und alkalischen Erden zugegen sind.

Ich habe nun zur Prüfung der für meine Versuche mit Bromlauge und Jod-Jodkaliumlösung in Betracht kommenden Verhältnisse ebenfalls einige Bestimmungen von Schwefelsäure als  $BaSO_4$  ausgeführt, wobei die Menge der zu fällenden Schwefelsäure und die Menge der Chloride bzw. Bromide und Jodide so gewählt wurden, wie sie nach dem Durchleiten der Rauchgase durch die Absorptionsflüssigkeiten nach der Zersetzung der letzteren mit Salzsäure bzw. nach dem Verdampfen des gelösten Jods sich ergeben müssen. Da die Bromitlauge aus 30 g Ätznatron pro Liter hergestellt worden war, so entstehen, wenn man das vorhandene NaBr als NaCl rechnet, ca. 43,8 g Kochsalz bei der Zersetzung der Lauge mit Salzsäure.

Die in beiden Kugelrohren befindlichen 150 ccm Bromitlauge würden also ca. 6,6 g Kochsalz ergeben.

Die Mengen Schwefelsäure, die sich bei den einzelnen Rauchgasuntersuchungen feststellen ließen, sind im Durchschnitt 0,0013 g  $SO_3$ . Es wurde deshalb für jeden Versuch ein Volumen einer genau titrierten Schwefelsäure verwendet, welches 0,00178 g  $SO_3$  entsprach.

Es wurden angestellt

a) Zwei Versuche, enthaltend 0,00178 g  $SO_3$  und 6,6 g NaCl in 250 ccm Flüssigkeit, mit wenig HCl angesäuert, kochend nach Vorschrift von Lunge und Hintz und Weber gefällt.

b) Zwei Versuche in der Weise durchgeführt, daß in einem Erlenmeyer 1,50 ccm Bromitlauge mit der angegebenen Menge Schwefelsäure versetzt und dann das NaOBr kochend durch Zugabe von Salzsäure zersetzt wurde. Die Flüssigkeit wurde in ein Becherglas gespült, auf 250 ccm gestellt und kochend wie bei a mit Chlorbarium gefällt.

c) Zwei Versuche in der Weise, daß 150 ccm  $1/10$ -n. Jodlösung (d. i. die Menge, die zu den Absorptionen verwendet wurde) mit 0,00178 g  $SO_3$  versetzt wurden, worauf im Erlenmeyer das Jod kochend vertrieben, und die Flüssigkeit nach dem Überführen in ein Becherglas und Auffüllen auf 250 ccm kochend mit Chlorbarium gefällt wurde. Die Resultate sind an der Zahlentafel 3 zu ersehen.

Zahlentafel 3.

	Angewendete $SO_3$ g	Gefundene $SO_3$ ohne jeden Zu- satz	Gefundene $SO_3$ mit Zu- satz von 6,6 g Wall	Plus oder Minus in % der ange- wendeten $SO_3$	
1	0,00178	0,0018	0,0019	+ 6,7	a
2	0,00178	0,0019	0,0019	+ 0,7	
3	0,00178	0,0019	0,00226	+ 26	b
4	0,00178	0,0019	0,00230	+ 29	
5	0,00178	0,0019	0,00236	+ 32	c
6	0,00178	0,0019	0,00254	+ 42	

Diese Versuche bestätigen nun keineswegs die Angaben von Holliger.

Anstatt weniger Schwefelsäure, als angewendet worden ist, zu finden, sind bei den von mir für die Rauchgasuntersuchungen eingehaltenen Bedingungen größere Mengen gefunden worden, so daß also die Befürchtung, man könnte bei den geringen zu bestimmenden Mengen Schwefelsäure Verluste erleiden und weniger  $SO_2$  in den Rauchgasen nachweisen, als wirklich vorhanden ist, hinfällig ist. Ich bemerke, daß ich jede Fällung, da bei Anwesenheit von Salzsäure diese nicht sofort entsteht, mehrere Tage bis zur Filtration stehen ließ.

In Zahlentafel 5 finden sich die Resultate von Versuchen, die mit Jodlösung durchgeführt worden sind. Dabei wurde das Gasentnahmrohr bis auf den Boden des Rauchkanals gesenkt, um zu sehen, ob vielleicht die Zusammensetzung der Rauchgase in verschiedenen Höhen des Kanals eine verschiedene ist. In Zahlentafel 6 sind die Ergebnisse der Versuche mitgeteilt, die bei einer Kohle mit 2,9% S erhalten wurden. Die hier verwendete Bromitlauge wurde dargestellt aus 30 g NaOH + 60 g Brom. Die Resultate der beiden Zahlentafeln zeigen keine Abweichung von denjenigen der Tafel 4.

Die Entnahme der Rauchgase erfolgte in einer Versuchsreihe kurz hinter dem Essenschieber aus dem Rauchkanal, in einer zwischen dem Schornstein selbst in einer Höhe von 10 m und 20 m über Fuchssohle. Mit Hilfe eines 60 l fassenden Aspirators wurden die Gase durch Rohre von 12 bzw. 25 mm lichter Weite, welche nach vorstehender Skizze in das Mauerwerk eingesetzt waren, durch die angeschlossenen Absorptionsgefäß gesaugt, wobei innerhalb 2—10 Stunden wechselnd 12—340 l zur Untersuchung gelangten.

<sup>26)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 398.

<sup>27)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 218.

In zehnstündiger Arbeitszeit wurden während der Versuche verfeuert:

	System I. kg	System II. kg
Steinkohle]	3375	1247
Böhm. Braunkohle	3530	1298
Briketts	1280	778

Die Kohlen hatten folgende Zusammensetzung:

	Steinkohle %	Braunkohle %	Briketts %
C	68,16	56,82	52,07
H	4,37	4,52	4,40
S	0,80	0,73	2,90
O + N	10,10	13,51	15,76
Wasser	13,35	22,24	15,64
Asche	3,24	2,18	9,23

Der Schwefel ist in diesem Falle als Gesamt-schwefel bestimmt worden, d. h. es ist der in der Asche verbleibende sog. unschädliche Schwefel hier als flüchtiger Schwefel mitgerechnet worden. Bei der Verbrennung mit der doppelten Luftmenge ergibt sich danach der Gehalt der Rauchgase an  $\text{SO}_2$  zu 0,066 Vol.-%.

Die Einzelbestimmungen ergaben die in Zahlen-tafel 4, 5 und 6 enthaltenen Werte.

Zahlentafel 4.

Versuchs- Nummer	Entnahme- stelle der Rauchgasse	Durch- gesaugtes Volumen in l	Schweflige Säuren, be- stimmt mit Jodlösung titri- metrisch	Versuchs- dauer in Stunden
1	am Essen- schieber	12	Vol.-% 0,0030	2
2	"	12	0,0008	2
3	"	12	0,0006	2
4	"	22	0,0009	3
5	"	24	0,0003	3
6	"	30	0,0002	3
7	"	35	0,0003	4
8	"	75	0,0000	3
			bestimmt gravimetrisch mit Bromitlauge	
9	"	12	0,0030	2
10	"	12	9,0010	2
11	"	24	0,0010	2
12	"	24	0,0015	3
13	"	45	0,0007	3
	10 m über Fuchssöhle			
14	"	50	0,0005	3
15	"	102	0,0002	7
16	"	121	0,0002	8
17	"	124	0,0001	8
18	"	128	0,0002	9
19	"	130	0,0003	3
20	"	136	0,0003	8
21	"	136	0,0002	9
22	"	136	0,0002	9
23	"	136	0,0002	9
24	"	150	0,0002	3
25	"	150	0,0002	3
26	"	150	0,0003	3
	20 m über Fuchssöhle			
27	"	50	0,0004	3

Zahlentafel 5.

Versuchs- Nummer	Entnahme- stelle der Rauchgasse	Durch- gesaugtes Volumen in l	Schweflige Säure, be- stimmt gravimetrisch mit Jod- Jodkalium	Versuchs- dauer in Stunden
28	10 m über Fuchssöhle	150	Vol.-% 0,0002	4
29	"	150	0,0002	4
30	"	150	0,0002	4
31	" am Essen- schieber Gasrohr bis auf den Boden des Rauch- kanals	150	0,0002	4
32	"	306	0,0003	3 $\frac{1}{2}$
33	"	340	0,0002	4
34	"	340	0,0003	4
35	"	340	0,0003	4

Zahlentafel 6.

Versuchs- Nummer	Entnahme- stelle der Rauchgasse	Durch- gesaugtes Volumen in l	Schweflige Säure, be- stimmt gravimetrisch mit Bromit- lauge 30 g NaOH + 60 g Br	Versuchs- dauer in Stunden
36	10 m über Fuchssöhle	150	Vol.-% 0,0002	3
37	"	150	0,0002	3
38	"	150	0,0002	3
39	"	150	0,0002	3

Versuche mit Brikettfeuerung, Briketts mit 2,9% S.

Versuchs- Nummer	Entnahme- stelle der Rauchgasse	Durch- gesaugtes Volumen in l	Schweflige Säure, be- stimmt gravimetrisch mit Bromit- lauge 30 g NaOH + 60 g Br	Versuchs- dauer in Stunden
40	am Essen- schieber	150	0,0004	3
41	"	150	0,0003	3
42	"	150	0,0002	3
43	"	150	0,0002	3

Die gefundenen Mengen von schwefliger Säure entsprechen durchaus den von W i s l i c e n u s in den „Grundlagen der technischen und gesetzlichen Maßnahmen gegen Rauchschäden“ gestellten Forderungen. Es heißt da (S. 26): „In Gemeinschaft mit H. S e r t z und H. S c h r ö d e r habe ich gefunden, daß Gase mit 0,0002 Vol.-% schwefliger Säure bei Versuchen in einer besonders konstruierten Rauchkammer erst im Verlauf einer ganzen Vegetationsperiode an jungen Fichten deutliche Erkrankungen hervorriefen. Einzelne Exemplare blieben vollständig lebenskräftig, so daß in der N a t u r mit dieser Verdünnung der Unschädlichkeitsgrad erreicht ist. Berücksichtigt man, daß in der Praxis solche anhaltende Bespülung mit sauren Gasen kaum vorkommt, daß dieses nur im Verhältnis der in der gefährdeten Richtung wehenden Winde geschieht, so würde bei 50% derartig herrschenden Strömungen die annähernd gleiche Wirkung erst bei 1 : 250 000, bei 30% erst bei 1 : 170 000 zu erwarten sein. Weiter auf S. 27: „Die Größenordnung der unschädlichen Verdünnung für schweflige Säure könnte man also mit 1 : 200 000 oder 0,0005 Vol.-% angeben. Bis die Rauchgase also auf empfindliche Pflanzenbestände auftreffen, müßten sie diesen Ver-

dünnungsgrad überschritten haben, und zwar entschieden überschritten haben, wenn der Grundsatz der mehrfachen Sicherheit auch bei Verhütung dieser Gefahr gelten soll.“

Endlich S. 80 am Schluß in der Zusammenfassung der Ergebnisse:

„Damit die erforderliche mehrfache Sicherheit erzielt wird, kann nach den bisherigen Prüfungen des tatsächlich unschädlichen Verdünnungsgrades für die Fichte (0,0005 Vol.-% SO<sub>2</sub>) beim Abstand von 1 Hektometer oder wenig mehr höchstens der vier- bis fünffache Wert jenes Unschädlichkeitsgrades, also etwa 0,002 bis 0,0025 Vol.-% SO<sub>2</sub>, d. i. etwa 0,06 bis 0,08 g SO<sub>2</sub> oder rund 0,08 bis 0,10 g SO<sub>3</sub> im Kubikmeter zulässig erscheinen.“

Würde der aus dem Schwefelgehalt der Kohle berechnete Volumprozentgehalt der Rauchgase an SO<sub>2</sub> zu 0,066% tatsächlich sich vorfinden, so müßten beim Durchsaugen von 100 l der Rauchgase 0,2350 g SO<sub>3</sub> entsprechend 0,684 g BaSO<sub>4</sub> sich nachweisen lassen. Die durchschnittlichen Mengen von BaSO<sub>4</sub>, die bei achtständigem und auch bei dreistündigem Durchleiten von 130—340 l erhalten würden, betragen wechselnd aber nur 0,003—0,0070 g BaSO<sub>4</sub>, nur bei einigen Versuchen (Nr. 9, 10, 11, 12 und 13 der Zahlen-tafel 4) waren dieselben Mengen von BaSO<sub>4</sub>, aber für ein geringeres Rauchgasquantum festzustellen. Enthielten die Rauchgase wirklich die rechnerisch anzugebenden Volumprozente an SO<sub>2</sub>, so hätte ganz entschieden mehr Schwefelsäure gefunden werden müssen. Ich vermag wenigstens keine plausible Erklärung dafür zu finden, daß sich solche Mengen von SO<sub>2</sub>, welche durch die Absorptionsgefäße gegangen sind, der Bestimmung entziehen könnten.

Die beträchtliche Herabminderung des Gehaltes an schwefliger Säure in den Rauchgasen auf 0,0003 Vol.-% kann nur so erklärt werden, daß sowohl die Ammoniakbildung wie die Oxydation der SO<sub>2</sub> zu Schwefelsäure und Bindung der letzteren durch NH<sub>3</sub> oder Absorption derselben durch die Flugasche innerhalb des Schornsteins einen derartig hohen Betrag erreicht, daß eben der Volumprozentgehalt der Rauchgase an SO<sub>2</sub> gar nicht der bisher angenommene hohe von ca. 0,05—0,06% ist, sondern mehr den von mir erhaltenen Werten entspricht<sup>28)</sup>. Ob dieses für andere Kesselfeuerungen zutrifft, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Zusammenfassung: Als Resultat vorstehender Untersuchungen ergibt sich:

1. Die aus der Analyse der Heizmaterialien für die Dampfkesselfeuerungen bisher übliche Berechnung der Konzentration der Abgase an schwefliger Säure ist unter Umständen fehlerhaft. Die Beurteilung der Gefahrenklasse der Dampfkesselfeuerungen ist zu korrigieren. Es ist durchaus notwendig, gründliche analytische Untersuchungen der Rauchgase am Fuße der Esse auszuführen, um die Natur der Rauchgase charakterisieren zu können.

28) Die niedrigen Werte für den SO<sub>2</sub>-gehalt der Rauchgase sind nicht auf einen außerordentlich großen Luftüberschuß während der Verbrennung zurückzuführen. Der CO<sub>2</sub>-gehalt der Rauchgase wurde bei wiederholten Analysen zu 12% gefunden. Daraus ergibt sich, daß die Verbrennung mit dem ca. 1,6fachen der theoretischen Luftpumpe vor sich ging.

2. Als Bestimmungsmethode kommt am besten die gravimetrische in Anwendung. Zur Untersuchung sollen 100—150 l in nicht zu raschem Strome durch eine genügende Sicherheit gewährlerende Absorptionseinrichtung geführt werden. Der Bestimmung der Schwefelsäure als schwefelsaures Barium ist besondere Sorgfalt zuzuwenden. Einzelheiten ergeben sich aus den vorstehenden Bestimmungen.

3. Der Gehalt der Rauchgase und der Flugasche an Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen ist bei Beurteilung der Dampfkesselfeuerungen in bezug auf den Schädlichkeitsgrad der Abgase ganz entschieden in Betracht zu ziehen.

4. Der schädigenden Wirkung des Lokomotivrauches, der nicht nur Schwefelsäure sondern auch viel SO<sub>2</sub> enthält, ist mehr als bisher Beachtung zu schenken. Wenn auch Schröter an zahlreichen Stellen seiner Schrift bei Besprechung der sichtbaren Schäden in den einzelnen Forstrevieren auf die Einwirkung von Bahnhofsanlagen hinweist, so ist doch auch dem Rauch der fahrenden Lokomotive namentlich auf den verkehrsreichen Strecken in bezug auf die Rauchschädigung ganz entschieden eine größere Bedeutung zuzumessen, als es von Seiten Wisslicenus<sup>29)</sup> geschieht, zumal die auf den Lokomotiven verwendeten Kohlen oft viel schwefelreicher sind als dies für eine gut geleitete Dampfkesselfeuerung im allgemeinen zutrifft. [A. 156.]

## Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsyste me.

(1. Mitteilung.)

Von Dr. KURT GEBHARD.

(Eingeg. 17.8. 1909.)

### 1. Alizarinfarbstoffe.

Nach meinen orientierenden Versuchen über den Einfluß des Lichtes auf Farben<sup>1)</sup> und über den Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution derselben<sup>2)</sup>, habe ich mich aus verschiedenen Gründen dem speziellen Studium der Alizarinfarbstoffe zugewandt.

Der große Wert der Alizarinfarbstoffe für die Textilindustrie braucht wohl nicht betont zu werden; andererseits macht sie ihre hohe Lichtempfindlichkeit, verbunden mit der Eigenschaft, durch Lackbildung<sup>3)</sup> lichtecht zu werden, geeignet, in der direkten Farbenphotographie Verwendung zu finden.

Der Verlauf des Ausbleichens verschiedener Farbstoffe ist je nach den Bedingungen, unter denen sie Verwendung finden, verschieden.

29) Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen S. 33.

1) Über die Wirkung des Lichtes auf Farben. Berlin 1908. Verlag f. Textilindustrie.

2) Diese Z. 22, 433 (1909).

3) Die Substrate, die für photographische Papiere und Platten in Betracht kämen, erlauben, durch geeignete Behandlung auch ohne Lackbildung einen hohen Grad von Lichtechtheit zu erlangen; es spielen hierbei Adsorptions- und Gerbungsscheinungen eine Rolle.