

## Analytisch-technische Untersuchungen

Über eine einfache Trennungsmethode von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  in den Röstgasen und  $\text{N}_2\text{O}_3$ -haltigen Abgasen von Schwefelsäureanlagen

Von Dr. H. LOHFERT

Aus dem Laboratorium der Chemischen Industrie A.-G., Bochum 5

Eingeg. 29. Dezember 1937

Sowohl der Erzeuger von Schwefelsäure als auch seine Anlieger haben Interesse daran, daß die den Kamin verlassenden Endgase möglichst arm an sauren Bestandteilen sind. Die staatlichen Behörden pflegen den Erzeuger anzuhalten, eine bestimmte Acidität der Gase (berechnet auf  $\text{g/m}^3 \text{SO}_3$ ) nicht zu überschreiten.

Die Höhe der Acidität gibt jedoch kein richtiges Bild von der Schädlichkeit der Endgase. Von den durch den Kamin entweichenden Mengen an  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebeln und nitrosen Gasen sind die nebelförmigen Anteile am augenfälligsten<sup>1)</sup> und die  $\text{SO}_2$ -Gase am schädlichsten. Es ist deshalb von Wichtigkeit festzustellen, wieviel wirklich schädliche Bestandteile, also  $\text{SO}_2$ -Gase, in den Endgasen neben den Nebeln und nitrosen Gasen enthalten sind. Die Bestimmung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebeln in den Röst- und Endgasen ist erwünscht wegen der schlechten Absorptionsfähigkeit der Nebel, die eine starke Sichtbarkeit der Endgase zur Folge hat.

Vor einigen Jahren beschrieb Kraus<sup>2)</sup> ein Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäurenebeln in den Kontakt- und Röstgasen der Schwefelsäureindustrie durch Niederschlagen der Nebel mit kondensiertem Wasserdampf.

Die Röstgase werden durch zwei hintereinandergeschaltete Kondensationssysteme geleitet, die aus je einem mit Wasser gefüllten Kolben mit Rückflußkühler bestehen. Der  $\text{SO}_3$  enthaltende Gasstrom wird in der Apparatur zunächst mit Wasserdampf gesättigt; im Rückflußkühler schlagen sich dann die Nebel mit dem sich kondensierenden Wasserdampf nieder. Das  $\text{SO}_2$  geht durch die beiden Kondensationssysteme hindurch und wird in der üblichen Weise in einem Absorptionssystem von Waschflaschen aufgefangen. Die Heizung der mit Wasser gefüllten Kolben kann elektrisch oder durch Gas erfolgen.

Mit dieser Methode wurden die Röstgase eines Schwefelsäureturmsystems zwischen den Öfen und einem mit 60er Säure berieselten Wasserturm sowie hinter diesem Turm auf Schwefelsäurenebel untersucht. Die Mittelwerte aus 10 Analysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Meßstelle	l/h	$\text{g/m}^3 \text{SO}_3$		Gesamt	$\text{g/m}^3 \text{SO}_3$ als $\text{SO}_3$	% $\text{SO}_3$ - Abschdg. Kolben 1
		Kolben 1	Kolben 2			
Eintritt Wasserturm	10	4,3	1,1	5,4	348	79,6
Austritt Wasserturm	10	4,1	1,1	5,2	341	78,8

Bei diesen Zahlen fällt auf, daß nur etwa 79% des vorhandenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel-Gehaltes in dem ersten Kolben des Krausschen Absorptionssystems niedergeschlagen wurden, während Laboratoriumsversuche ergaben, daß durch Abblasen aus rauchender Schwefelsäure erzeugte, angefeuchtete Schwefelsäurenebel von 1,5–3,0  $\text{g/m}^3$ , selbst bei einer Gasgeschwindigkeit von 18 l/h, im ersten Kolben der Kraus-Apparatur zu 91–95% abgeschieden werden konnten. Die gelegentliche Beobachtung ferner, daß bei Betriebsstörungen, die einen erhöhten Sauerstoffgehalt der Röstgase bewirkten, die  $\text{SO}_3$ -Werte anstiegen, verstärkten

<sup>1)</sup> Trotzdem ist ihre Schädlichkeit auf den Pflanzenwuchs so gering, daß sie im deutschen Weinbaugebiet sogar als Nachtfrostschutzmittel verwendet werden (Dtsch. Bergwerksztg. vom 24. April 1936, Nr. 91, S. 13).

<sup>2)</sup> Kraus, diese Ztschr. 48, 227 [1935].

die Vermutung, daß in der Kraus-Apparatur eine Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  stattfindet, die weitere Laboratoriumsversuche in dieser Richtung erforderlich machten.

Zu diesem Zweck wurde folgende Versuchsanordnung angewandt:

Ein Kolben von 1 l Inhalt wurde durch Luftverdrängung mit  $\text{SO}_2$  gefüllt, das aus  $\text{NaHSO}_3$  und Schwefelsäure hergestellt wurde. Innerhalb von 2 h wurde das  $\text{SO}_2$  durch Verdrängung mit konz. Schwefelsäure gleichmäßig bei Zimmertemperatur durch ein Filter zur Entfernung etwa vorhandenen  $\text{SO}_3$ -Gehalts in einen Luftstrom hineingedrückt, der durch die Kraus-Apparatur hindurchging. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, wurden sowohl große und kleine  $\text{SO}_2$ -Mengen, als auch große und kleine Gasgeschwindigkeiten angewandt.

Tabelle 2.

Nr.	l/h	$\text{g/m}^3 \text{SO}_2$		Kolben 1+2	$\text{g/m}^3 \text{SO}_3$ als $\text{SO}_3$ in NaOH	% $\text{SO}_3$ vom $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ als $\text{SO}_3$
		Kolben 1	Kolben 2			
1	5	1,47	1,20	2,67	305	0,88
2	5	1,62	1,89	3,51	213	1,62
3	5	1,68	1,53	3,21	419	0,76
4	44	0,386	0,390	0,776	3,332	19,0
5	36	0,310	0,318	0,628	4,430	12,4
6	33	0,354	0,294	0,648	3,650	15,1
7	18	0,218	0,174	0,392	7,490	5,0
8	36	0,077	0,058	0,135	2,301	5,6
9	58	0,106	0,115	0,221	4,320	4,9

Bei diesen 9 Versuchen ist im 1. und im 2. Kolben gleichviel  $\text{SO}_3$  abgeschieden worden, während die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel eines Luftgemisches, wie schon erwähnt wurde, zu 90–95% im 1. Kolben abgeschieden werden. Das deutet darauf hin, daß das in diesen Versuchen gefundene  $\text{SO}_3$  nicht von vornherein im Gas vorhanden gewesen, sondern höchstwahrscheinlich erst in der Kraus-Apparatur gebildet worden ist, und dies sogar bei großer Gasgeschwindigkeit, wie die Versuche 7–9 zeigen.

Bei den Versuchen 7–9 ist das angewandte  $\text{SO}_2$ -Luft-Gemisch vor Eintritt in die Kraus-Apparatur mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Calciumchlorid getrocknet worden. Die Oxydation in der Apparatur betrug hier nur 5% gegen etwa 15% der Versuche 4–6, bei denen keine vorherige Trocknung erfolgte. Eine Trocknung der Röst- oder Kontaktgase, wie Kraus sie zur Prüfung seiner Methode im Laboratorium vornimmt, kommt bei der Betriebsanalyse der Röst- und Kontaktgase nicht in Frage, da das vorhandene  $\text{SO}_3$  auf diese Weise aus den Gasen entfernt wird, bevor es in die Apparatur eintritt. Die Versuche 1–3 ergeben, daß  $\text{SO}_2$ -Luft-Gemische mit  $\text{SO}_2$ -Gehalten, wie sie etwa in den Röstgasen vorkommen, in der Kraus-Apparatur im Mittel zu 1,08% oxydiert werden. Wenn nun die Kraus-Methode infolge Oxydation durch den Sauerstoffgehalt der Gase zu hohe  $\text{SO}_3$ -Werte liefert, so müßte dieser Fehler geringer werden bei Anwendung von 6–8% Sauerstoff, wie er bei normalen Röstgasen vorhanden ist.

Die Prüfung dieser Frage konnte am besten an den Röstgasen selbst vorgenommen werden, die nach restloser Entfernung ihres  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel-Gehaltes mittels Filter durch die Kraus-Apparatur geleitet wurden. In der Tat zeigte sich bei diesen Versuchen, daß im Mittel nur 0,44% des vorhandenen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes in der Kraus-Apparatur oxydiert werden. Somit ist erwiesen, daß die nach der Kraus-Methode bestimmten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel-Gehalte von Röstgasen um etwa 0,44% des vorhandenen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes zu hoch ausfallen.

Eine  $\text{SO}_2$ – $\text{SO}_3$ -Trennung in den Röstgasen ist jedoch nicht so wichtig wie die Trennung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  in den

Abgasen von Schwefelsäureanlagen, die mit Salpetersäure arbeiten. Eine praktisch brauchbare und einfache Methode ist für diese Gase noch nicht bekannt.

Obwohl die *Kraus*-Methode für diesen Zweck ursprünglich nicht bestimmt war, wurde dennoch versucht, sie auf die Endgase von Schwefelsäureanlagen anzuwenden, in der Hoffnung, daß die Oxydation des vorhandenen geringen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes durch den Sauerstoff und die nitrosen Gase in erträglichen Grenzen verblieb. Laboratoriumsversuche mit der *Kraus*-Methode bei Anwendung eines Gasgemisches von 2–3 g/m<sup>3</sup>  $\text{SO}_2$  und 3–15 g/m<sup>3</sup> nitrosen Gasen (als  $\text{HNO}_3$ , 36° Bé) ergaben jedoch, wie Tab. 3 zeigt, daß etwa 80% des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes in der Apparatur oxydiert wurden. Trotzdem kann mit dieser Methode  $\text{SO}_2$  in den Endgasen qualitativ nachgewiesen werden. Wenn alle Schwefeloxymengen als  $\text{SO}_3$  vorlägen, müßte das  $\text{SO}_2$  zu 100% in der *Kraus*-Apparatur zurückgehalten werden. Im Mittel werden aber nur 93,5% (Mittel aus 18 Versuchen) wiedergefunden, der Rest muß als  $\text{SO}_2$  angesehen werden.

Tabelle 3.

Nr.	l/h	g/m <sup>3</sup> $\text{HNO}_3$ 36° Bé	g/m <sup>3</sup> $\text{SO}_2$ als $\text{SO}_3$			Gesamt	% Oxy- dation in Kolb. 1+2
			Kolben 1	Kolben 2	Waschl.		
1	33	10,77	1,93	0,53	0,45	2,91	84,6
2	34	12,98	1,83	0,34	0,76	2,93	74,1
3	37	4,15	1,13	0,51	0,53	2,17	75,5
4	5	5,37	1,68	0,54	0,24	1,76	98,6
5	36	6,52	0,92	0,15	0,11	1,16	90,4
6	32	2,81	2,90	1,01	2,72	6,63	59,0

Für die Endgase ist die *Kraus*-Methode also nicht anwendbar, während die Röstgasanalyse mit dieser Methode  $\text{SO}_3$ -Werte liefert, die zwar zu hoch sind, aber deren Genauigkeit für manche Zwecke ausreichend ist; mit fallendem  $\text{SO}_2$ -Gehalt scheint der Fehler verhältnismäßig größer zu werden. Für eine laufende Betriebskontrolle ist die *Kraus*-Methode zu kompliziert und immer an irgendeine Heizquelle gebunden.

Für betriebliche Untersuchungen ist jedoch eine apparativ einfache Methode erwünscht, die eine  $\text{SO}_2$ – $\text{SO}_3$ -Trennung in derselben Gasprobe nicht nur in den Röstgasen, sondern auch in den  $\text{N}_2\text{O}_3$ -haltigen Endgasen von Schwefelsäureerzeugungsanlagen (Turm oder Kammer) mit möglichst großer Genauigkeit gestattet.

Alle  $\text{SO}_2$ – $\text{SO}_3$ -Bestimmungsmethoden, die auf einer chemischen Bindung der Schwefelsäurenebel in wäßriger Lösung beruhen, sind auf Grund der Arbeiten von *Remy*<sup>3)</sup> mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die in den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Nebeln begründet liegt.

Es erschien deshalb aussichtsreicher, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel aus Gasgemischen durch Filtration abzuscheiden und das durch das Filter hindurchgehende  $\text{SO}_2$  in Natronlauge zu absorbieren und zu bestimmen. Die Schwefelsäurenebel würden dann nach Auswaschen des Filters bestimmt werden können. Eine Bestimmung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebeln durch Filter ist schon wiederholt beschrieben, aber auch kritisiert worden<sup>4)</sup>; sie wurde deshalb nochmals genau auf ihre Verwendungsfähigkeit hin untersucht und zunächst auf die einfacher zusammengesetzten Röstgase angewandt.

Die *Schott*-Gasfilter<sup>5)</sup> erwiesen sich für die Filtration als sehr geeignet. Da die Größe der Nebelteilchen von verschiedenen Forschern<sup>6)</sup> übereinstimmend zu etwa 1 bis 10  $\mu$  angegeben wird, mußte es möglich sein, die Nebel mit einem

<sup>3)</sup> Vortrag von *Remy*, Haus der Technik, Techn. Mitt. 1937, 292–297.

<sup>4)</sup> *Schmidt*, Papierfabrikant 23, 229 [1925], 30, 133 [1932]; *Gille*, diese Ztschr. 39, 401 [1926]; *Schepp*, Papierfabrikant 29, 761 [1931]; *Weber*, Ind. Engng. Chem. 16, 1239 [1924]; *Richter*, W. f. P. 1923 Festschrift; *Sieber*, Papierfabrikant 23, 209 [1925].

<sup>5)</sup> Nach Angaben der Fa. *Schott* betragen die Porengrößen:  
7 G 1 90–150  $\mu$  7 G 3 15–40  $\mu$  7 G 5 im Mittel 0,73  $\mu$   
7 G 2 40–90  $\mu$  7 G 4 5–15  $\mu$

<sup>6)</sup> *Remy*, Z. anorg. allg. Chem. 138, 167 [1924]; *Pascal*: Synthèses et catalyses industrielles, Paris 1925, S. 405; *Delasalle*, Chim. et Ind. 4, 291 [1920]; *Miles*: Contact Process, London 1925, S. 206; *Rothmund*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 23, 170 [1917].

Filter von einer Porenweite unter 1  $\mu$  zurückzuhalten. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Filter infolge Verstopfung dem Gas einen steigenden, sehr großen Widerstand entgegensetzte. Deshalb wurden mehrere Filter hintereinander geschaltet, deren Porengrößen allmählich kleiner wurden (Filter 7 G 1 bis 7 G 5). Es konnte erwartet werden, daß die einzelnen Nebelteilchen sich im Laufe der Filtration durch Kondensation zu größeren Teilchen zusammenlagern und sich wahrscheinlich bereits in den Filtern mit größerer Porenweite abscheiden würden, zumal auch bei fortschreitender Filtration die Poren immer enger wurden.

Versuchsanordnung: 10 l Röstgas wurden mit einer Gasgeschwindigkeit von etwa 5 l/h durch 5 *Schott*-sche Filter in der Reihenfolge: 7 G 1, 2, 3, 4 und 5 und dann durch 2 Waschflaschen mit je 50 cm<sup>3</sup> n-NaOH hindurchgesaugt. Tab. 4 gibt die Versuchsergebnisse wieder:

Tabelle 4.

Nr.	Filter					Gesamt g/m <sup>3</sup> $\text{SO}_3$	% $\text{SO}_2$ in Filter 7 G 5
	7 G 1	7 G 2	7 G 3	7 G 4	7 G 5		
1	1,760	0,480	0,120	0,040	0,008	2,408	0,33
2	1,160	0,224	0,028	0,016	0,004	1,432	0,28
3	0,760	0,320	0,028	0,012	0,002	1,122	0,18
4	1,076	0,192	0,024	0,016	0,004	1,312	0,31
5	1,374	0,208	0,024	0,012	0,004	1,622	0,25
6	1,784	0,288	0,024	0,008	0,004	2,108	0,19
7	1,616	1,468	0,552	0,028	0,004	3,668	0,11
8	1,528	1,408	0,560	0,044	0,004	3,544	0,11
9	1,960	1,580	0,452	0,040	0,000	4,032	0,00
Im Mittel						0,16	

In der Tat war die Abscheidung der Nebel schon im Filter 7 G 4 praktisch beendet; im Mittel wurden im Filter 7 G 5 dann nur noch 0,16% des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes abgeschieden, die ohne weiteres vernachlässigt werden konnten. Das Filter 7 G 5 konnte deshalb weggelassen werden, was wegen des hohen Widerstandes, den es den Gasen beim Absaugen entgegensetzt, durchaus erwünscht war. Somit ist bewiesen, daß die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel in den Röstgasen so gut wie restlos durch die 4 Filter 7 G 1 bis 7 G 4 abgeschieden werden können.

Es war nun die Frage zu prüfen, ob das  $\text{SO}_2$  in den Filtern sich vielleicht zu  $\text{SO}_3$  oxydieren würde und so zu wenig  $\text{SO}_2$  und zu viel  $\text{SO}_3$  gefunden wird. Die Prüfung dieser Frage erfolgte so, daß hinter die 4 Filter 7 G 1 bis 7 G 4 noch weitere 4 Filter 7 G 3 geschaltet wurden. Die im Gas vorhandenen  $\text{SO}_3$ -Nebel mußten sich also in den ersten 4 Filtern abscheiden. Wenn sich nun noch weiterhin  $\text{SO}_2$  in den Filtern zu  $\text{SO}_3$  oxydieren würde, so müßte dieser Vorgang sowohl in den ersten als auch in den letzten 4 Filtern erfolgen. Wird also in den letzten 4 Filtern  $\text{SO}_3$  gefunden, so ist dies durch Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  entstanden.

Die Versuche ergaben, daß in den letzten 4 Filtern 0,6% des gesamten  $\text{SO}_3$  vorhanden waren.

Mit der Filtermethode werden also  $\text{SO}_3$ -Werte erhalten, die infolge Oxydation durch den Sauerstoff im Mittel nur um 0,6% des vorhandenen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes und nur um 0,008% des vorhandenen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes zu hoch ausfallen. Bei der *Kraus*-Methode betrug die Oxydation jedoch 0,44% des vorhandenen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes. Der bei der Filtermethode entstehende Fehler von 0,6% erniedrigt sich noch um 0,16 und zwar um die  $\text{SO}_3$ -Menge, die sich im Filter 7 G 5 abgeschieden hätte.

Um die Filter- und *Kraus*-Methode unter denselben Verhältnissen miteinander zu vergleichen, wurden Parallelversuche so angestellt, daß beide Apparaturen aus einem gemeinsamen Entnahmerohr gleichzeitig Röstgas zur Analyse ansaugten. In Tab. 5 sind die Ergebnisse dieser Parallelversuche wiedergegeben:

Tabelle 5.

Nr.	Methode	g/m <sup>3</sup> $\text{SO}_2$	g/m <sup>3</sup> $\text{SO}_3$ als $\text{SO}_2$	Gew.-% $\text{SO}_3$ von $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ als $\text{SO}_2$
1	<i>Kraus</i>	7,6	373	2,0
	Filter	5,4	365	1,5
2	<i>Kraus</i>	6,9	400	1,7
	Filter	4,7	392	1,2
3	<i>Kraus</i>	6,4	366	1,7
	Filter	5,1	384	1,3
4	<i>Kraus</i>	6,1	362	1,7
	Filter	3,7	378	1,0

Der Prozentgehalt des SO<sub>3</sub> vom Gesamt SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> (als SO<sub>3</sub>) liegt danach bei den *Kraus*-Versuchen im Mittel 0,52% über den Filterwerten. Diese Tatsache findet ihre Erklärung in dem bereits erwähnten Fehler der *Kraus*-Methode, der durch die 0,44%ige Oxydation des vorhandenen SO<sub>2</sub>-Gehaltes entsteht. Somit ist nachgewiesen, daß die Filtermethode die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nebel nicht nur praktisch restlos zurückhält, sondern auch genauere SO<sub>3</sub>-Werte als die *Kraus*-Methode liefert. Die große Verweilzeit der Gase in der *Kraus*-Apparatur und der 100° heiße Wasserdampf ließen von vornherein eine Oxydation von SO<sub>2</sub> erwarten. Diese ungünstigen Versuchsbedingungen waren bei der Filtermethode nicht vorhanden. Wie gezeigt wurde und auch zu erwarten war, ist deshalb auch die Oxydation der Gase in den Filtern im Gegensatz zu der *Kraus*-Methode so klein, daß sie die Ergebnisse nicht beeinträchtigt. Der Filtermethode muß also das größere Vertrauen entgegengebracht werden.

In Tab. 6 wird eine Anzahl von SO<sub>2</sub>—SO<sub>3</sub>-Analysen der Röstgase mitgeteilt, die durch die Filtermethode auf folgende Weise erhalten wurden:

Mittels eines Aspirators wurden 10 l Röstgas mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 l/h nacheinander durch die *Schott*schen Gasfilter 7 G 1, 7 G 2, 7 G 3 und 7 G 4 und dann durch 2 Waschflaschen mit je 50 cm<sup>3</sup> n-NaOH hindurchgesaugt. Die in den Filtern zurückgehaltenen Schwefelsäurenebelmengen wurden aus den Filtern mit dest. Wasser ausgewaschen und titrimetrisch ermittelt; das SO<sub>3</sub> wurde nach Oxydation in der NaOH entweder maßanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Die Anlagen A und B, an denen die Messungen vorgenommen wurden, sind *Opl-Curtius*-Turmsysteme mit je acht Türmen. Die Röstgase, die in Anlage A aus drei 6,5-m-7-Etagen-Wedge-Öfen und in Anlage B aus vier 5,5-m-7-Etagen-Lurgi-Öfen erzeugt werden, werden nach der elektrischen Entstaubung in einem Waschturm mit 60er Schwefelsäure gewaschen und treten dann in das Turmsystem ein. Die Öfen der Anlage A wurden zunächst mit Meggener Feinkies, dann mit Rio-Tinto-Kies beschickt; die Öfen der Anlage B rösteten Meggener Feinkies ab. Aus betrieblichen Gründen wurde dem Röstgas der Anlage B Luft von Außentemperatur zugeführt. Die Absaugung der Gasproben erfolgte zwischen der elektrischen Gasreinigungsanlage und dem Waschturm.

Tabelle 6.

Anlage	g/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> in Filter					Röstgase			Kies
	7 G 1	7 G 2	7 G 3	7 G 4	Gesamt	t°	% SO <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>	
A	2,965	1,172	0,216	0,053	4,406	385	9,0	6,5	Meggen
A	3,671	4,053	3,325	0,084	11,113	390	9,5	6,3	Rio Tinto
B	1,311	1,698	0,641	0,169	3,819	350	10,7	5,1	Meggen

Nachdem sich erwartungsgemäß herausgestellt hatte, daß es möglich war, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> in den Röstgasen durch Filter zuverlässig zu trennen, wurde versucht, diese Methode auch auf die N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Endgase anzuwenden. Die Verhältnisse sind jedoch dort insofern grundlegend anders, als in den Abgasen nitrose Gase aller Oxydationsstufen enthalten sind, wenn auch in geringen Konzentrationen.

Die Brauchbarkeit der Filtermethode zur Trennung von SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> in den Endgasen hängt also davon ab, ob die zweifellos auch in den Filtern erfolgende Oxydation von SO<sub>2</sub> in erträglichen Grenzen bleibt. Diese Frage wurde in einer Reihe von Laboratoriumsversuchen geklärt.

Die Versuche mußten den Bedingungen, unter denen die Betriebsanalysen ausgeführt wurden, möglichst angeglichen werden. — Um nun den Laboratoriumsversuchen keine besseren, sondern ungünstigere Voraussetzungen zu geben, wurde darauf geachtet, daß das zu analysierende Luft-SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>-Gemisch mehr Wasserdampf enthielt als die Betriebsgase, und zwar möglichst gerade eben soviel, daß in den Filtern kein Kondensat entstand. Einige Versuche zeigten nämlich, daß feuchte SO<sub>2</sub>-haltige Gase eher zu einer Oxydation neigen als weniger feuchte. Kondensiert die Feuchtigkeit jedoch in den Filtern, so können durch tropfbare Kondensatmengen bis zu 70% der angewandten SO<sub>2</sub>-Menge zurückgehalten werden. Selbst diese Feuchtigkeitmengen reichen nicht aus, diese hohe Oxydation in den Filtern allein auf die Lösung von SO<sub>2</sub> und nachfolgender Oxydation in der Kondensatfeuchtigkeit zurückzuführen. Ein schwaches Beschlagen der Filter, wie es auch bei den Betriebsanalysen beobachtet wurde, war auf die Ergebnisse ohne erkennbare Wirkung. Die Versuche wurden im Laboratorium so ausgeführt, daß

ein bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom, der eine geringe Menge SO<sub>2</sub> (0,1—2,5 g/m<sup>3</sup>) und nitrose Gase (0,4 bis 12,0 g/m<sup>3</sup> als HNO<sub>3</sub> 36° Bé) enthielt, durch 4 hintereinander geschaltete *Schott*sche Gasfilter 7 G 1, 7 G 2, 7 G 3, 7 G 4 und anschließend durch je 2 Waschflaschen mit n-NaOH und n/8-KMnO<sub>4</sub> hindurchgeleitet wurde. Die in den Filtern oxydierte Menge g/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> und die unverändert hindurchgegangene Menge SO<sub>2</sub> wurden nach Oxydation gewichtsanalytisch bestimmt und so der Prozentgehalt der in den Filtern gebliebenen SO<sub>2</sub>-Menge von der angewandten SO<sub>2</sub>-Menge ermittelt. Die Bestimmung der nitrosen Gase erfolgte in der NaOH- und KMnO<sub>4</sub>-Lösung durch Destillation mit Zinkstaub als NH<sub>3</sub> einerseits und durch Titration mit Eisensulfat andererseits. Ob die in dem angewandten Gasgemisch enthaltene geringe Menge SO<sub>2</sub> von 0,1—2,5 g/m<sup>3</sup> auf dem Wege zu den Filtern sich nicht doch zu einem gewissen Grade zu SO<sub>3</sub> oxydiert, konnte wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht festgestellt werden. Sollte das Gemisch vor den Filtern jedoch tatsächlich SO<sub>3</sub> enthalten haben, so wäre das für die beschriebene Filtermethode nur günstig, denn dann wäre die Oxydation von SO<sub>2</sub> in den Filtern tatsächlich niedriger als in den Laboratoriumsversuchen gefunden wurde.

## Versuchsanordnung:

Durch einen *Erlenmeyer*-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen, in dem sich nitrose Säure von 58° Bé und 90 g/l als HNO<sub>3</sub> 36° Bé befindet, wird mittels einer Wasserstrahlpumpe ein Luftstrom gesaugt, der 2 mit H<sub>2</sub>O gefüllte Waschflaschen durchströmt hat. Die nitrose Säure wird ständig auf 30—40° gehalten. Auf diese Weise entsteht ein warmes Luftgemisch mit Wasserdampf und Stickoxyden, das durch Kondensation des überschüssigen Wasserdampfes in einer *Winklerschen* Absorptionsschleife die Wasserdampf-Sättigungsgrade der jeweiligen Zimmertemperatur erhält. Die nitrose Säure wurde ausgewechselt, wenn sie nicht mehr genügende Mengen nitrose Gase abgab. Durch ein T-Stück tritt ein äußerst langsamer und gleichmäßiger SO<sub>2</sub>-Strom in dieses Gasgemisch ein, der aus einer mit SO<sub>2</sub> gefüllten Waschflasche durch tropfenweises Zugeben von konz. Schwefelsäure langsam aus der Waschflasche verdrängt und dem Hauptstrom zugemischt wird. Hinter dem T-Stück gelangt das Gas nacheinander durch die Filter 7 G 1, 7 G 2, 7 G 3 und 7 G 4, dann in 2 Waschflaschen mit je 50 cm<sup>3</sup> n-NaOH und tritt zum Schluß in 2 mit je 25 cm<sup>3</sup> n/8-KMnO<sub>4</sub> gefüllte *Muenke*-Waschflaschen ein. Die Gasmenge wird dann in einer Gasuhr gemessen, deren Laufgeschwindigkeit mit einem Regulierventil konstant gehalten wird. In den Filtern konnten nur Spuren von Stickstoffverbindungen festgestellt werden.

Die Versuche sind in Tab. 7 zusammengefaßt. In der 4. Zahlenreihe befinden sich die angewandten Konzentrationen an nitrosen Gasen als HNO<sub>3</sub> 36° Bé (aufgeteilt in Gesamtgehalt und NO) und in der 5. Zahlenreihe die angewandten SO<sub>2</sub>-Konzentrationen. In der 6. Zahlenreihe ist die Konzentration (g/m<sup>3</sup>) der in den Filtern oxydierten SO<sub>2</sub>-Menge angegeben und die 7. Zahlenreihe zeigt den prozentualen Anteil des oxydierten g/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> vom Gesamt-SO<sub>2</sub> als SO<sub>3</sub> an.

Infolge experimenteller Schwierigkeiten, die es nicht gestatteten, die SO<sub>2</sub>- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von Versuch zu Versuch konstant zu halten oder beliebig einzustellen, mußte mit Gasgemischen gearbeitet werden, die von Versuch zu Versuch sowohl in ihrem SO<sub>2</sub>- als auch N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt verschieden waren. Deshalb war es nicht möglich, die Abhängigkeit des Oxydationsgrades des SO<sub>2</sub> von der N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration in Form einer Kurve festzulegen.

Tabelle 7.

Nr.	L	l/h	Angewandtes Luftgemisch		g/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> (als SO <sub>2</sub> ) oxydiert in den Filtern	% oxydiertes SO <sub>2</sub> (als SO <sub>3</sub> ) vom Gesamt-SO <sub>2</sub> als SO <sub>3</sub>
			Gesamt	NO		
1	141	20	1,0	0,2	0,109	6,4
2	118	24	3,2	0,4	0,109	16,5
3	66	19	5,0	0,5	0,303	11,2
4	84	21	4,1	0,6	0,402	13,4
5	120	15	7,3	0,7	0,486	10,5
6	86	24	0,5	0,4	0,510	9,0
7	65	17	0,8	0,2	0,584	3,6
8	84	26	0,5	0,4	0,684	8,6
9	125	18	12,0	0,7	1,013	9,5
10	94	25	0,7	0,2	1,408	5,2
11	75	18	1,5	0,1	1,634	1,8
12	155	22	2,1	0,3	1,930	0,4
13	109	16	6,2	1,0	2,546	6,7
14	94	23	4,1	0,6	2,678	8,0
Im Mittel						7,9

Wie die Tabelle zeigt, sind also im Mittel 7,9% der angewandten SO<sub>2</sub>-Menge in den Filtern oxydiert worden, d. h. daß 92% der in den Abgasen vorhandenen SO<sub>2</sub>-Mengen durch diese Methode erfaßt werden können.

Die geringen Kondensatmengen in den Laboratoriums- und Betriebsversuchen hatten etwa dieselbe Grädigkeit,

so daß auch aus diesem Grunde die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse auf die Betriebsversuche übertragen werden können.

Bei Beurteilung dieser 8%igen Oxydation in den Filtern muß noch berücksichtigt werden, daß der  $O_2$ -Gehalt der Abgase nur die Hälfte des bei den Laboratoriumsversuchen angewandten Luftgemisches beträgt, und daß ihr Feuchtigkeitsgehalt kleiner ist als bei den Laboratoriumsversuchen. Deshalb ist die Oxydation in den Filtern bei den Betriebsanalysen höchstwahrscheinlich kleiner als der obige Durchschnittswert von 8%. Ferner muß noch in Betracht gezogen werden, daß bei den Laboratoriumsversuchen in dem zu analysierenden Luftgemisch etwa bereits vorhandene  $SO_2$ -Mengen den Oxydationsprozentgehalt noch höher erscheinen lassen als er tatsächlich ist.

Es ergibt sich somit, daß die Filtermethode zur getrennten Bestimmung von  $SO_2$  und  $SO_3$  in den Abgasen wegen ihrer Einfachheit und hinreichenden Genauigkeit für eine laufende Überwachung durchaus brauchbar ist.

Tabelle 8.

Anl.	Zahl der Vers.	g/m <sup>3</sup> $SO_2$ in Filter					g/m <sup>3</sup> $SO_2$	g/m <sup>3</sup> $N_2O_3$ als $SO_2$	Kies
		7 G 1	7 G 2	7 G 3	7 G 4	7 G 5			
A	5	0,153	0,159	0,068	0,010	0,000	0,390	0,071	Rio Tinto
A	12	0,047	0,034	0,020	0,008	0,003	0,112	0,318	Meggen
A	8	0,050	0,081	0,036	0,014	0,006	0,187	0,010	Meggen
B	3	0,050	0,079	0,032	0,013	0,005	0,179	0,021	Meggen

In Tab. 8 sind Durchschnittswerte von  $SO_2$ — $SO_3$ -Analysen der Abgase hinter den Kokskisten zweier *Opl-Curtius*-Turmsysteme unter Verwendung von 5 Filtern angegeben, während in Tab. 9 Abgasanalysen mit 4 Filtern zusammengefaßt sind. Es wurden stets 100 l Gas abgesaugt.

Tabelle 9.

Anlage	Zahl der Vers.	g/m <sup>3</sup> $SO_2$ in Filter					g/m <sup>3</sup> $SO_2$	g/m <sup>3</sup> $N_2O_3$ als $SO_2$	Kies
		7 G 1	7 G 2	7 G 3	7 G 4	Ges.			
C	5	0,063	0,114	0,102	0,054	0,333	0,067	0,300	Meggen
D	5	0,135	0,065	0,054	0,028	0,312	0,084	0,302	Meggen
E	5	0,026	0,062	0,054	0,026	0,168	0,047	0,334	Meggen

Gegen die Filtermethode ließe sich einwenden, daß die gefundenen  $SO_2$ -Mengen aus allerfeinsten (bisher unbekannten) Nebeln bestehen, die durch die Filter 7 G 4 oder 7 G 5 hindurchgehen und so  $SO_2$  vortäuschen.

Gegen diesen Einwand spricht die Tatsache, daß bei Anwesenheit größerer  $SO_2$ -Mengen am Kamin die Nebelmengen unverändert geblieben waren. Wenn das, was wir als  $SO_2$  ansprechen, äußerst kleine (bisher unbekannte)  $H_2SO_4$ -Nebel wären, so ist nicht einzusehen, weshalb diese kleinsten Nebelmengen so sprunghaft an Konzentration zunehmen, ohne daß gleichzeitig auch die anderen Nebel größer werden.

Ferner läßt sich gegen diesen Einwand anführen, daß in einer Reihe von Kamingasanalysen nach *Kraus* ein verhältnismäßig großer Teil der Schwefeloxyde durch die Kochkolben hindurchgegangen ist, obwohl das  $SO_2$  sich zum Teil in der Apparatur oxydiert, wie bereits erwähnt wurde. Die *Kraus*-Apparatur hält die  $H_2SO_4$ -Nebel jedoch nahezu vollständig zurück. Entweder ist dies ein grundlegender Irrtum, oder die hindurchgehenden Schwefeloxydmengen bestehen aus  $SO_2$ . Eine Identifizierung der durch die Filter

hindurchgehenden Schwefeloxyde als Schwefeldioxyd ist bisher wegen seines absolut niedrigen Gehaltes und seiner leichten Oxydierbarkeit bei Gegenwart von Stickoxyden und Natronlauge noch nicht gelungen. Deshalb wird man vorläufig die mit der Filtermethode gefundenen  $SO_2$ -Gehalte in den Endgasen als Höchstwerte ansprechen müssen.

Es wäre wohl von vornherein aussichtslos gewesen, eine  $SO_2$ — $SO_3$ -Trennung zwischen den Hauptproduktions-türmen vorzunehmen, weil dort die hohen Konzentrationen an nitrosen Gasen und der große Feuchtigkeitsgehalt, infolge höherer Temperatur, wohl sicher eine Oxydation des nicht geringen  $SO_2$ -Gehaltes bewirken würden. Die Bedingungen für die Filtermethode sind bei den Abgasen an einer Meßstelle am Kamin jedoch ungleich günstiger, denn die Temperaturen der Abgase nähern sich schon den Außentemperaturen und enthalten deshalb auch weniger Wasserdampf; außerdem beträgt die Konzentration der nitrosen Gase normalerweise dort nur 1—2 g/m<sup>3</sup> als  $HNO_3$  36° Bé. Es bestehen keine grundsätzlichen Bedenken, diese Filtermethode auch auf die Rauchgase oder Endgase von Kontaktschwefelsäureanlagen anzuwenden.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die *Kraus*-Methode zur Trennung von  $SO_2$  und  $SO_3$  in den Röstgasen zu hohe Werte liefert.

2. Es wurde gezeigt, daß die Filtermethode in der beschriebenen Form erlaubt, eine Bestimmung von  $SO_2$  und  $SO_3$  in derselben Gasprobe nicht nur in den Röstgasen, sondern auch in den  $N_2O_3$ -haltigen Abgasen von Schwefelsäureerzeugungsanlagen durchzuführen. Die Bestimmung erfolgte so, daß das Gas nacheinander durch die *Schott*-schen Gasfilter 7 G 1, 7 G 2, 7 G 3, 7 G 4 und dann durch 2 mit n-NaOH gefüllte Waschflaschen gesaugt wurde. Bei den Röstgasen wurden 10 l Gas mit einer Geschwindigkeit von 5 l/h, und bei den Kamingasen wurden 100 l Gas mit einer Geschwindigkeit von 10—20 l/h abgesaugt. [A. 3.]

### Berichtigungen.

H. H. Inhoffen, Berlin: „*Neue Verbindungen der Sexualhormonreihe*“ (mit W. Hohlweg).

In dem Referat auf S. 173 dieser Zeitschrift muß es auf der rechten Spalte, 17. Zeile von oben heißen: „so erhält man ein Dioxy-äthenyl-oestradiol“ (nicht: Dioxy-äthynyl-oestradiol). — Auf S. 174, linke Spalte, 5. Zeile von oben muß es ebenfalls heißen: Äthenyl-androstendiols (nicht: Äthynyl-androstendiols).

In dem Vortragsreferat von W. Awe „*Beiträge aus der Alkaloidchemie zur Doppelbindungsregel von O. Schmidt*“ auf S. 149 dieser Ztschr., linke Spalte, muß es im drittletzten Absatz auf der dritten Zeile heißen, daß „anstatt der 9-R-berberine isomere Tetra-dehydro-berberine“ entstehen (nicht also „berberine“).

## NEUE BÜCHER

**Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung — AGFA —.** I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft. Band V. Mit 8 Tafeln, 1 Faksimile und 153 Abbildungen. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1937. Preis geh. RM. 15,—.

Dieser Band der Agfa-Veröffentlichungen, der auf 309 Seiten aus der Feder von 28 Mitarbeitern 33 mit zahlreichen Nachweisen und — teilweise farbigen — Abbildungen versehene Abhandlungen bringt, reiht sich ebenbürtig seinen Vorgängern an. Es ist natürlich nicht möglich, auf geringem Raum eine vollständige Besprechung des sehr vielseitigen und nie unwichtigen Inhalts zu bringen. Damit die Leser dieser Zeitschrift wissen, was sie finden können, sei zunächst die Inhaltsübersicht mit Angabe der Seitenzahlen gebracht.

1. *Momme Andresen* zum achtzigsten Geburtstag (2). 2. *M. Andresen*. Ein Rückblick (3). 3. *J. Eggert* u. *G. Heymer*. Der Stand

der Farbenphotographie (22). 4. *W. Schneider* u. *G. Wilmanns*. Agfacolor-Neu (8). 5. *G. Heymer*. Der Linsenraster-Zweipack (11). 6. *B. Wendt*. Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder (10). 7. *G. v. Kujawa*. Reproduktionen nach Kleinbildfilmen (4). 8. *G. Heymer* u. *D. Sundhoff*. Über die Messung der Gradation von Farbenfilmen (15). 9. *F. Weil*. Psychologische Bemerkungen zur Farbenphotographie (8). 10. *H. Arens*. Über einige für die photographische Abbildung wichtige psychologische Phänomene (7). 11. *J. Eggert*. Die wichtigsten lichtempfindlichen Systeme (18). 12. *H. Arens*. Über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das latente Bild (11). 13. *J. Eggert* u. *A. Küster*. Über die sogenannte photometrische Konstante (9). 14. *A. Schilling*. Feinkörnigkeit und Vergrößern (9). 15. *H. DeVio* u. *A. Schilling*. Untersuchungen an Feinkornentwicklern. Neue Anwendungen des lichtelektrischen Granulometers (11). 16. *F. Dersch* u. *H. Dürr*. Übersensibilisierung photographischer Emulsionen durch Quecksilberdampf (9). 17. Über einen zweckmäßigen Entwickler für die Agfa-Platte nach *Schumann* (2). 18. *H. Meyer*. Sensitometrische Studien über die Verarbeitung von Kinefilm in Hollywood (10). 19. *W. Schneider* u. *F. Luft*. Moderner Lichthofschutz (10). 20. *E. Weyde*. Über die Möglichkeiten, die Haltbarkeit photogra-