

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Fünftes Kapitel. Die Röstgase

Hauptstrom. Wenn die Kammer *A* zu sehr mit Staub angefüllt ist, öffnet man die Schieber *bb*, schließt die Schieber *cc* und läßt nun die Gase durch *B* streichen, so daß man die Kammer *A* inzwischen von der Ansammlung von Flugstaub befreien kann.

In vielen Fällen muß man zur Beseitigung des Flugstaubes die Gase auch noch künstlich abkühlen. Dies geschieht zu Freiberg durch einen eigenthümlichen mit Wasserkühlung versehenen Canal, der in Fig. 110 und 111 (a. v. S.) gezeigt ist, wovon die zweite einen Längsschnitt nach der Linie *AB*, die erste einen Horizontalschnitt nach *CD* vorstellt. Die Seitenwände des Canals werden durch eine große Anzahl von flachen Röhren *aa* gebildet, welche mit den Schmalseiten an einander gelöthet sind. Auf der Decke steht ein niedriger Trog *b*, der mit einem beständigen Ströme von Wasser versehen ist, welches durch die in der Zeichnung gezeigten Löcher in die Räume *aa* und von diesen durch andere Löcher in den gemeinsamen Längscanal *c* fließt. Der Boden des Canals hat keine Wasserkühlung, aber da er auf den Mauerchen *dd* ruht, so ist er der Luftkühlung ausgesetzt. Diese Kühlcanäle sind sehr kostspielig in der Anlage, verrichten aber ihre Dienste sehr gut und brauchen fast nie Reparaturen (Einzelheiten in dem Freiburger Jahrbuch 1879, S. 151, Taf. XII). Von den 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ Proc. Arsen, welches im Durchschnitt in den Freiburger Erzen enthalten ist, werden 97 Proc. in diesen langen Canälen verdichtet, wobei das Gas schließlich auf die äußere Lufttemperatur abgekühlt wird.

Fünftes Capitel.

Die Röstgase.

Die Zusammensetzung der beim Röstproceß entstehenden Gase

ist von Schwarzenberg sowohl für Schwefel als für Schwefelkies genau berechnet worden, und wollen wir zunächst diese Berechnung mit seinen eigenen Worten wiedergeben, mit wenigen unwesentlichen Aenderungen (z. B. in den Atomgewichten). Dabei ist zugleich auf den Zug Rücksicht genommen und erwiesen, wie derselbe unter normalen Umständen erzeugt wird, und es sind auch die nöthigen Luftmengen zur Speisung der Defen angegeben.

1. Zusammensetzung der Röstgase, Zugkraft und nöthige Luftmengen bei der Verbrennung von Schwefel.

Die Zugkraft, durch welche die Luft in den Schwefelbrenner eingeführt und das darin gebildete Gasgemenge resp. dessen nach der Bildung der Schwefelsäure

bleibender Rest durch die Bleikammern hindurch und wieder ausgeführt wird, ist von ebenso bedeutendem Einfluß auf den Gang des Processes, als die Temperatur.

Der Zug entsteht durch verschiedene Ursachen, deren erste das heiße Gasgemenge ist, welches sich in dem verticalen Canale befindet, der vom Schwefelofen nach den Bleikammern führt. Da das specifische Gewicht der schwefligen Säure über doppelt so groß als dasjenige der atmosphärischen Luft ist, so könnte man vermuthen, daß das im Schwefelofen gebildete Gasgemenge nicht leichter als die Luft sei. Wir wollen also dessen Gewicht berechnen. Als Grundlage dazu, sowie zu später folgenden Berechnungen dienen uns die nachstehenden bekannten That- sachen:

Bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber

wiegt 1 Liter trockne atmosphärische Luft	1,2932	g
„ 1 „ Sauerstoff	1,4298	„
„ 1 „ Stickstoff	1,2562	„
„ 1 „ schweflige Säure	2,8731	„
„ 1 „ Wasserdampf	0,804343	„

Nun bildet 1 Vol. Sauerstoffgas durch Verbindung mit Schwefel, welcher darin verbrennt, 1 Vol. schweflige Säure, die dann noch $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zur Bildung von Schwefelsäure in Anspruch nimmt. Für je 14 Vol. schweflige Säure, welche 14 Vol. Sauerstoffgas enthalten, sind folglich weitere 7 Vol. Sauerstoffgas zur Umwandlung in Schwefelsäure nöthig. Der gesammte Sauerstoff wird aber als atmosphärische Luft in den Schwefelofen eingeführt, welche in 100 Vol.=Thln. 21 Sauerstoff und 79 Stickstoff enthält. Mit jenen $14 + 7 = 21$ Vol.=Thln. Sauerstoff gelangen also 79 Vol.=Thle. Stickstoff in den Schwefelofen und das dort zur Production von Schwefelsäure gebildete Gasgemenge soll folglich nach der Theorie in je 100 Vol.=Thln. enthalten:

14 Vol.=Thle. schweflige Säure,
7 „ Sauerstoff,
79 „ Stickstoff.

100

Die Erfahrung hat indessen gelehrt, daß zu einem möglichst guten Erfolge der Arbeit ein weiterer Ueberschuß von Sauerstoff nöthig ist, der bei der Anwendung von Schwefel ungefähr 5 Vol.=Thle. auf je 95 Vol.=Thle. des in die Bleikammern eingeführten und wieder austretenden Stickstoffs oder 5 Vol.=Proc. vom Gemenge beider Gase betragen soll.

Bezeichnen wir nun das noch unbekanntes Volum dieses überschüssigen, auf je 100 Vol.=Thle. des nach der Theorie zusammengesetzten Gasgemenges nöthigen Sauerstoffs mit x , so müssen mit demselben $\frac{79}{21} x$ Vol.=Thle. Stickstoff zugeführt werden. Dazu kommen 79 Vol.=Thle. Stickstoff, welche mit den zur Bildung von 14 Vol.=Thln. schweflige Säure und deren Umwandlung in Schwefelsäure erforderlichen 21 Vol.=Thln. Sauerstoff eintreten. Das Volum

des gesammten Stickstoffs und dasjenige des außerdem zur Schwefelsäurebildung nöthigen überschüssigen Sauerstoffs, welche für je 14 Vol.=Thle. schweflige Säure in die Bleikammern eingeführt werden und wieder aus denselben austreten, beträgt also zusammen

$$79 + \frac{79}{21}x + x = 79 + \frac{100}{21}x.$$

x soll aber 5 Proc. oder $\frac{1}{20}$ dieses Volums ausmachen. Wir haben also die Gleichung:

$$x = \frac{1}{20} \left(79 + \frac{100}{21}x \right) = \frac{79}{20} + \frac{5}{21}x.$$

Daraus folgt:

$$x - \frac{5}{21}x \text{ oder } \frac{16}{21}x = \frac{79}{20},$$

also

$$x = \frac{79 \cdot 21}{20 \cdot 16} = 5,18 \text{ Vol.=Thle.},$$

das heißt: es sind außer den oben angegebenen theoretischen Gasmengen noch als Ueberschuß 5,18 Vol.=Thle. Sauerstoff nebst den zugehörigen $5,18 \cdot \frac{79}{21} = 19,50$ Volumtheilen Stickstoff nöthig. Das Gasgemenge, welches in die Bleikammern eingeführt resp. im Schwefelofen gebildet wird, soll demnach enthalten:

	auf je 14,00 Vol.=Thle. schweflige Säure	
7 +	5,18 = 12,18	„ Sauerstoff und
79 +	19,50 = 98,50	„ Stickstoff
Summa		124,68 Vol.=Thle.

Daraus berechnet sich für 1 Liter dieses Gasgemenges folgende Zusammen-
setzung:

0,1123	Liter schweflige Säure,
0,0977	„ Sauerstoff,
0,7900	„ Stickstoff,

Summa 1,0000 Liter.

Das heißt: Die normale Menge SO_2 im Röstgas von Schwefel-
öfen ist 11,23 Vol.=Proc.

Nach den oben mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergibt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber das Gewicht von

$$0,1123 \cdot 2,8731 + 0,0977 \cdot 1,4298 + 0,7900 \cdot 1,2562 = 1,4547 \text{ g.}$$

Die Gase dehnen sich aber durch Erhöhung ihrer Temperatur bei gleich-
bleibender Spannung bekanntlich in solcher Weise aus, daß für je 1° C. Tem-
peraturerhöhung eine Zunahme von $\frac{1}{273}$ des Volums, welches sie bei 0° ein-

nehmen, stattfindet. 1 Liter Gas von 0° Temperatur liefert also bei t° C., wenn der Druck unverändert bleibt,

$$1 + \frac{t}{273} = \frac{273 + t}{273} \text{ Liter.}$$

Wenn wir nun die Temperatur des Gasgemenges im Canal des Schwefelofens zu 100° C. annehmen, was sicher noch zu niedrig ist, so würden

$$\frac{273 + 100}{273} = 1,3663 \text{ Liter}$$

desselben aus je 1 Liter von 0° Temperatur und von gleicher Spannung entstanden sein, also auch ebenso viel wiegen, nämlich 1,4547 g bei dem Druck von 760 mm Quecksilber, nach der oben gegebenen Berechnung. 1 Liter dieses Gasgemenges von 100° C. Temperatur und 760 mm Spannung wiegt folglich

$$\frac{1,4547}{1,3663} = 1,0647 \text{ g.}$$

Zur Vergleichung wollen wir nun das Gewicht von 1 Liter atmosphärischer Luft beim Druck von 760 mm und bei der Temperatur von 20° C. berechnen. 1 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung wiegt 1,2932 g und liefert bei 20° C., wenn die Spannung unverändert bleibt,

$$\frac{273 + 20}{273} = 1,0733 \text{ Liter.}$$

Daraus ergibt sich für 1 Liter Luft bei 20° C. und 760 mm Spannung das Gewicht von

$$\frac{1,2932}{1,0733} = 1,2049 \text{ g.}$$

Ein bestimmtes Volum Luft von mittlerer Temperatur ist also bedeutend schwerer, als das gleiche Volum des heißen Gasgemenges im Schwefelofen. Selbst wenn wir die Temperatur der Atmosphäre außerordentlich hoch, z. B. zu 35° C., annehmen, so finden wir das Gasgemenge im Schwefelofen noch immer weit leichter als die Luft, denn das Gewicht der letzteren berechnet sich in diesem Falle (da $\frac{273 + 35}{273} = 1,1282$ ist) für 1 Liter zu

$$\frac{1,2932}{1,1282} = 1,1463 \text{ g.}$$

Bei vorstehender Rechnung brauchte der in der Atmosphäre in wechselnder Menge enthaltene Wasserdampf nicht berücksichtigt zu werden, weil dieser durch seine Ausdehnung im heißen Schwefelofen den Unterschied zwischen dem Gewicht des Gasgemenges und dem der schwereren Luft nur vergrößern kann.

In Folge davon, daß das Gasgemenge im verticalen Canal des Schwefelofens leichter ist als die Luft, muß es oben aus demselben mit einer Geschwindigkeit in die Bleikammer einströmen, welche dem Uebergewicht des Druckes, den die Atmosphäre unten darauf ausübt, entspricht. Es muß folglich auf die bereits in

der Bleikammer befindlichen Gase pressend wirken. Seine Geschwindigkeit oder die Zugkraft wächst mit zunehmender Höhe des verticalen Canals (Schornsteins), und es ist deshalb vortheilhaft, denselben möglichst hoch oben in die Bleikammer einmünden zu lassen. Zudem man dadurch einen Ueberfluß von Zugkraft verfügbar macht, sichert man sich die Zuführung der nöthigen Luftmenge, die man dann nach Bedürfniß durch Verengung der Einströmungsöffnungen mäßigen kann.

Eine zweite Ursache des Zuges ist die Bildung der Schwefelsäure selbst, da der Raum, welchen die dazu verbrauchten Gase einnahmen, nicht leer bleiben kann, vielmehr sofort wieder gefüllt werden muß. Die Verdichtung der Gase zu Schwefelsäure wirkt saugend auf die Umgebung.

Als dritte Ursache des Zuges wirkt endlich das senkrechte Abzugsrohr, durch welches die nicht verdichteten Gase aus der letzten Bleikammer fortgeführt werden, oder vielmehr diese darin aufsteigenden Gase selbst. Da diese den gesammten in die Bleikammern gelangten Stickstoff und nur 5 Vol.-Proc. des schwereren Sauerstoffs enthalten, da sie ferner mit Wasserdampf gesättigt sind, wodurch ihr specifisches Gewicht vermindert wird, und da sie in der Regel wärmer sind als die atmosphärische Luft, niemals aber kälter sein können, so müssen sie nothwendig leichter sein als letztere. Dies ist ohne Weiteres einleuchtend, so daß es uns überflüssig scheint, zum Beweise die Gewichtsberechnungen auszuführen.

Wenn man die Stickstoffsäuren nicht durch einen besonderen Proceß, welchen wir später besprechen werden, wieder gewinnt, so enthalten die Gase allerdings einen Theil jener Säuren und eine kleine Menge von schwefliger Säure, wodurch sich ihr specifisches Gewicht etwas vergrößert. Wir werden aber später sehen, daß dieser Einfluß nur sehr gering sein kann und gegen die Ursachen, welche die Verkleinerung des specifischen Gewichtes bewirken, verschwindet.

Die abziehenden Gase wirken durch ihre aufsteigende Bewegung saugend auf den Inhalt der Bleikammern. Ein Abzugsrohr von 15 m Höhe giebt nach Schwarzenberg eine mehr als hinreichende Zugkraft. In kalten Gegenden ist es rathsam, den außerhalb des Gebäudes befindlichen Theil dieses Rohres durch Umgebung mit schlechten Wärmeleitern so viel als möglich gegen Abkühlung zu schützen.

Die beschriebene Einrichtung wird in sehr vielen Fabriken durch ein Rohr ersetzt, welches mit einem saugenden Schornstein in Verbindung steht. Schwarzenberg zieht ein frei in die Atmosphäre ausmündendes Abzugsrohr, welches gegen den Einfluß des Windes durch einen an beiden Enden offenen Cylinders geschützt ist, der Benutzung eines Schornsteins zur Ausfaugung der Gase vor, weil es wegen der bedeutenden Zugkraft erwärmer Schornsteine sehr schwierig sei, den Abzug der Gase in dieselben gehörig zu regeln und zu mäßigen. Man komme dabei leicht in Gefahr, die Gase zu rasch durch die Kammern zu führen und dadurch erhebliche Verluste zu erleiden. Außerdem sei man dabei viel größeren Schwankungen des Zuges ausgesetzt, als bei einem Abzugsrohr, weil in Schornsteinen, welche zu Betriebszwecken dienen, die Temperatur, von der die Zugkraft abhängt, nicht immer gleich hoch erhalten werden kann. Wenn unter besonderen Verhältnissen die Zugkraft, welche das Abzugsrohr gewährt, nicht

genügt, so kann man dieselbe durch einen in der Bewegungsrichtung der Gase einzuführenden Dampfstrom verstärken. (Meine hiervon abweichende Ansicht wird später begründet werden.)

Die Zugkraft, welche durch die angeführten Ursachen entsteht, bedingt die Menge von Luft, die durch Oeffnungen von bestimmter Größe in den Apparat einströmen kann. Wir haben schon oben mitgetheilt, daß es nicht genügt, bloß diejenige Luftmenge einzuführen, welche zur Umwandlung des gesammten consumirten Schwefels in Schwefelsäure nöthig ist, daß vielmehr zu einem guten Erfolge des Processes ein Ueberschuß von Sauerstoff erforderlich ist, welcher nach Schwarzenberg erfahrungsgemäß etwa 5 Vol.=Proc. der aus dem Bleikammer-system austretenden, nicht zur Bildung von Schwefelsäure brauchbaren Gase betragen soll. Wir haben auch bereits zu einem anderen Zwecke a. a. O. berechnet, daß, um dieser Forderung zu entsprechen, auf je 14 Vol.=Thle. schweflige Säure, welche 14 Vol.=Thle. Sauerstoff enthalten und weitere 7 Vol.=Thle. dieses Gases zur Umwandlung in Schwefelsäure bedürfen, außerdem noch 5,18 Vol.=Thle. Sauerstoff als Ueberschuß erforderlich sind, und daß mit diesen

$$\begin{array}{r} 14 + 7 + 5,18 = 21 + 5,18 = 26,18 \text{ Vol.=Thlu. Sauerstoff,} \\ \underline{79 + 19,50 = 98,50 \text{ Vol.=Thle. Stickstoff,}} \end{array}$$

also zusammen $100 + 24,68 = 124,68$ Vol.=Thle. atmosphärische Luft

für je 14,00 Vol.=Thle. schweflige Säure, welche zur Schwefelsäurebildung erzeugt werden sollen, in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Hieraus berechnet sich, daß für je 1 Vol.=Thl. schweflige Säure $\frac{124,67}{14} = 8,906$ Vol.=Thle. Luft nöthig sind.

Nun wiegt aber 1 Liter schweflige Säure bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 mm Quecksilber 2,8731 g, und die schweflige Säure besteht aus

1 Mt. Schwefel	=	32 und
2 „ Sauerstoff	=	32
1 Mol. schweflige Säure = 64		

Hiernach enthält 1 Liter schweflige Säure bei 0° und 760 mm Spannung

$$\begin{array}{r} \frac{2,8731}{2} = 1,43655 \text{ g Schwefel} \\ \text{und } 1,43655 \text{ „ Sauerstoff} \\ \hline \text{Summa } 2,87310 \text{ g.} \end{array}$$

Es sind folglich für je 1,43655 g Schwefel, welche verbraucht werden sollen, 8,906 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung nöthig. Daraus berechnet sich, nach der Proportion

$$1,43655 : 1000 = 8,906 : x,$$

daß für je 1000 g oder 1 kg Schwefel $\frac{8906}{1,43655} = 6199$ Liter oder 6,199 cbm

Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilber Spannung in den Schwefelofen eingeführt werden müssen, welche $6199 \cdot 1,2932 = 8017$ g oder 8,017 kg wiegen.

Mit Hilfe der bekannten Formel:

$$V' = \frac{(273 + t) V \times 760}{273 \times b}$$

läßt sich für jedes beliebige Volum Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung leicht berechnen, welches Volum dasselbe bei anderen Temperaturen und Spannungen einnehmen wird. So bilden z. B. die für je 1 kg Schwefel nöthigen 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Spannung bei der Temperatur von 20° C. und bei unverändertem Barometerstande von 760 mm das Volum

$$\frac{(273 + 20) 6199 \cdot 760}{273 \cdot 760} = \frac{293 \cdot 6199}{273} = 6654 \text{ Liter.}$$

Die obigen Verhältnisse gelten aber für trockene Luft, während die Atmosphäre niemals frei von Feuchtigkeit ist, welche auf das Volum bestimmter Luftmengen Einfluß ausübt. Wir müssen deshalb zur richtigen Beurtheilung der Sache auch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Rechnung ziehen.

Wenn ein Gas unter dem Drucke b mit Wasserdampf gesättigt wird, so vermindert sich bekanntlich seine eigene Spannung um diejenige des Dampfes, wird also $b - e$, wenn die Spannung des Dampfes e ist, so daß nun das Gemenge von Gas und Dampf dieselbe Spannung hat, welche vorher dem Gase allein zukam. Zudem der Dampf das Gas durchdringt, verändert dieses sein Volum im umgekehrten Verhältniß der Spannung. Es entsteht also aus dem Volum $\frac{(273 + t) V \cdot 760}{273 \cdot b}$, wobei V das ursprüngliche Volum des trockenen Gases bei 0° Temperatur und 760 mm Spannung ist, durch die Sättigung mit Dampf das neue Volum

$$V' = \frac{(273 + t) V \cdot 760}{273 (b - e)}$$

Nach dieser Formel berechnet sich das Volum (V'), welches aus den für je 1 kg Schwefel einzuführenden 6199 Litern (V) trockener Luft von 0° Temperatur bei 760 mm Spannung durch Sättigung mit Wasserdampf und Erhöhung der Temperatur auf 20° C. (t), wobei der Wasserdampf eine Spannung von 17,391 mm Quecksilber (e) hat, entsteht, bei dem unveränderten Barometerstande von 760 mm (b) zu

$$\frac{(273 + 20) 6199 \cdot 760}{273 (760 - 17,391)} = \frac{293 \cdot 6199 \cdot 760}{273 \cdot 742,609} = 6809 \text{ Liter.}$$

Die vorstehenden Berechnungen, deren Resultate wir zur bequemerem Uebersicht jetzt zusammenstellen, haben also ergeben, daß für je ein Kilogramm reinen Schwefels, welcher zur Fabrication von Schwefelsäure verbrannt werden soll, die Zuführung von

6199 Liter trockener Luft von 0° Temperatur u. 760 mm Spannung oder
 von 6199 + 454 = 6653 " " " " 20° C. " " 760 " " "
 „ 6653 + 156 = 6809 „ mit Wasserdampf gesättigter Luft von 20° C. Temperatur und
 760 mm Spannung

nöthig ist. Die letzte 156 Liter betragende Vermehrung, welche durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft verursacht wird, ist größer, als sie in der Regel wirklich vor-
 kommt, weil die Atmosphäre sehr oft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Da diese Vermehrung nur 2,34 Proc. vom Volum der nöthigen trockenen Luft beträgt, während nach unseren obigen Ausführungen etwa 24,68 Proc. der theoretisch erforderlichen Luftmenge, also über zehnmal so viel überschüssig in den Apparat eingeführt wird, so sind die Veränderungen des Feuchtigkeitsgehalts der Luft und die daraus resultirenden Volumsdifferenzen in der Praxis ohne erhebliche Bedeutung. Wir brauchen deshalb die Berechnung der Differenzen, welche immer eine Bestimmung des wirklichen Feuchtigkeitsgehalts der Luft durch den Versuch erfordert, nicht weiter zu besprechen.

Nach Obigem ist es ohne Weiteres klar, daß das Luftvolum, welches durchschnittlich für einen gewissen Verbrauch von Schwefel nöthig ist, auch von der Höhe des Standortes der Fabrik, welche den mittleren Barometerstand bestimmt, abhängt. So nimmt z. B. in München das entsprechende Luftquantum einen um etwa 5,5 Proc. größeren Raum ein, als in Marseille.

Der Forderung, mindestens die nöthige Menge, also ein Minimum von Luft in den Apparat einzuführen, ist leicht zu genügen. Die Erfüllung dieser Forderung sichert aber den guten Erfolg der Operation noch nicht, da diese ebensowohl durch einen zu großen über das oben gegebene Maß hinausgehenden Ueberschuß, als durch Mangel von Luft gestört wird. Die nachtheiligen Wirkungen eines Ueberflusses von Luft sind zwar nicht so groß als diejenigen, welche durch Mangel daran verursacht werden, aber sie sind immerhin bedeutend genug, um zu veranlassen, daß alle mögliche Sorgfalt zur Vermeidung derselben aufgeboten werde. Zunächst wirkt überflüssige Luft abkühlend auf das Gasgemenge ein, wodurch sie den guten Gang des Processes erheblich beeinträchtigen kann. Sodann füllt sie unnöthiger Weise einen Theil des Raumes der Bleikammern aus, der dadurch unwirksam gemacht wird. Endlich wirkt sie noch nachtheilig auf die Bildung der Schwefelsäure, indem sie die als Material dienenden Gase verdünnt und dadurch die Energie der chemischen Wirkung schwächt. Die Regulirung der einströmenden Luftmenge ist eine Hauptschwierigkeit bei der Schwefelsäurefabrikation, weil dieselbe den häufigen Veränderungen in der Beschaffenheit der Atmosphäre angepaßt werden muß. Dazu ist die größte Aufmerksamkeit erforderlich, indem der Fabrikant jene Veränderungen fortwährend durch Vergrößerung oder Verkleinerung der für das Einströmen der Luft und das Ausströmen der unbrauchbaren Gase dienenden Oeffnungen auszugleichen suchen muß. Die oben beschriebenen Constructions des Apparates gewähren unter allen Umständen einen Ueberfluß an Zugkraft, den man durch Verkleinerung der erwähnten Oeffnung so weit vermindern kann, als es die jedesmaligen Umstände für einen guten Gang des Processes erfordern. Dies geschieht mit Hülfe der Stopfen, durch welche die Zugöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners so viel als nöthig verschlossen

werden, und mit Hilfe der Schieber oder Deckel, durch welche das Gasabzugsrohr nach Bedürfnis gesperrt wird.

Obgleich nun die Menge der Luft sowohl durch Sperrung des Abzugsrohres, als auch durch Verengerung der Einströmungsöffnungen vermindert werden kann, so ist es doch nicht gleichgiltig, welches dieser beiden Mittel man wählt. Durch das erste wird nämlich die am Ende des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern saugend wirkende, — durch das zweite aber die am Anfang des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern pressend wirkende Zugkraft vermindert. Durch das erste Verfahren wird folglich die Pressung im Inneren der Bleikammern vermehrt, — durch das zweite wird sie dagegen vermindert. Deshalb strömen bei einer zu bedeutenden Sperrung des Abzugsrohres die Gase aus allen etwa in den Bleikammern befindlichen Oeffnungen mit Heftigkeit aus, wobei die Einströmung der Luft in den Schwefelbrenner ihren regelmäßigen Fortgang nehmen kann. Wenn man dagegen die Oeffnungen in der Thür des Schwefelbrenners zu sehr verkleinert, so saugen die Bleikammern an Stellen, die nicht vollständig gegen die Atmosphäre abgeschlossen sind, Luft ein.

Ebenso wie die Verminderung des Luftzuflusses kann auch die Vermehrung desselben auf zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich durch Vergrößerung der Ausflußöffnung im Abzugsrohre oder durch Erweiterung der Einflußöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners. Die Kammern saugen dann bei zu bedeutender Vergrößerung der Ausflußöffnung, also bei zu geringer Sperrung des Abzugsrohres, Luft ein, während bei zu großer Erweiterung der Einflußöffnungen im Schwefelbrenner die Gase in Folge vermehrter Pressung aus undichten Stellen der Kammern ausströmen. Dies ist ganz besonders beim Oeffnen der Thür des Schwefelbrenners zum Einbringen der Beschickung wahrnehmbar. Beides muß dadurch vermieden werden, daß man die Größe der Ausflußöffnung der Gase in ein richtiges Verhältniß zur Größe der Einflußöffnung der Luft bringt. Man nimmt als Regel an, daß erstere zwei Drittheile der letzteren betragen soll. Bei dem von Schwarzenberg angewendeten Apparat ging die Arbeit gut von statten, wenn die Ausflußöffnung der Gase 110 und die Einflußöffnung der Luft 165 qem Flächeninhalt hatte. Für die Veränderungen, welche diese Größen in Folge von atmosphärischen Einflüssen erleiden müssen, lassen sich keine bestimmten Verhältnisse angeben; der Fabrikant muß sich vielmehr durch eigene Beobachtung und durch Uebung die nöthige Routine in dieser Beziehung erwerben. Indessen wird in gut geleiteten Fabriken zur Controle der Luftzuführung regelmäßig der Sauerstoffgehalt der aus dem Bleikammersystem entweichenden Gase bestimmt, worauf wir später zurückkommen werden.

2. Zusammensetzung der Röstgase, Zugkraft und nöthige Luftmengen bei der Verbrennung von Schwefelkies.

Auf den Zug üben die bei der Arbeit mit Kiesen eintretenden Verhältnisse keinen Einfluß aus, durch welchen das bei der Besprechung des Betriebes mit Schwefel darüber Gesagte abgeändert werden könnte, aber das Verhältniß der nöthigen Luftmenge zu der Schwefelmenge, welche zur Benutzung kommt, ver-

ändert sich sehr. Wir werden jetzt dieses Verhältniß für das Eisenbifulfuret oder den reinen Schwefelkies berechnen. Dieser Körper besteht aus:

1	At. Eisen	Fe = 56 und
2	„ Schwefel	S ₂ = 64
1 Mol.	Zweifach-Schwefeleisen . .	FeS ₂ = 120.

Er enthält also in 100 Thln.:

46 ² / ₃ Thle. Eisen und
53 ¹ / ₃ „ Schwefel.

Wenn auch bei der Verbrennung von dichtem Schwefelkies nicht immer alles Eisen bis zu Eisenssesquioxyd (Fe₂O₃) oxydirt wird, indem sich zuweilen etwas magnetisches Eisenoxyd (FeO, Fe₂O₃) bildet, so müssen wir doch in der Rechnung die vollständige Verwandlung des Eisens in Eisenssesquioxyd als das normale Verhältniß voraussetzen, welches zu erstreben ist, um den Schwefel soviel als möglich zu benutzen. Demnach erfordern 2 Mol. oder 240 Thle. Eisenbifulfuret: 3 At. oder 48 Thle. Sauerstoff zur Drydation des Eisens und weitere 8 At. oder 128 Thle. Sauerstoff zur Verwandlung ihrer 4 At. oder 128 Thle. Schwefel in schweflige Säure. Im Ganzen sind also 11 At. oder 176 Thle. Sauerstoff zur Verbrennung nöthig. Außerdem müssen noch 4 At. oder 64 Thle. Sauerstoff zur Verwandlung der gebildeten 4 Mol. oder 256 Thle. schweflige Säure in Schwefelsäure zugeführt werden. Aus Vorstehendem berechnet sich:

1. daß auf je 1000 Thle. Eisenbifulfuret

200	Thle.	Sauerstoff zur Drydation des Eisens,
533 ¹ / ₃	„	„ „ Bildung der schwefligen Säure und
266 ² / ₃	„	„ „ Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,

zusammen 1000 Thle. Sauerstoff nöthig sind, und

2. daß auf je 1000 Thle. Schwefel, welche in Form von Eisenbifulfuret verbraucht werden,

375	Thle.	Sauerstoff zur Drydation des Eisens,
1000	„	„ „ Bildung der schwefligen Säure und
500	„	„ „ Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,

zusammen 1875 Thle. Sauerstoff zugeführt werden müssen.

Da nun 1 Liter Sauerstoff bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck 1,4298 g wiegt, so bilden bei dieser Temperatur und Spannung

375 g Sauerstf.	262,3 Lit.,	die in der Luft mit 986,7 Lit. Stickst. gemengt sind.	
1000 „ „	699,4 „ „ „ „ „	2631,1 „ „ „ „	
500 „ „	349,7 „ „ „ „ „	1315,5 „ „ „ „	

1875 g Sauerstf. 1311,4 Lit., die in der Luft mit 4933,3 Lit. Stickst. gemengt sind.

Demgemäß müssen nach der Theorie für je 1000 g Schwefel, welche man in Form von Eisenbifulfuret verbraucht, $1311,4 + 4933,3 = 6244,7$ Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck zugeführt werden.

Nun ist aber ein Ueberschuß von Sauerstoff anzuwenden, welcher nach Schwarzenberg erheblich größer, als bei der Arbeit mit Schwefel fein, und 6,4 Vol.=Thle. auf je 93,6 Vol.=Thle. des aus den Bleikammern abziehenden Stickstoffs, oder 6,4 Vol.=Proc. vom Gemenge beider Gase in trockenem Zustande betragen soll. Bezeichnen wir nun das unbekanntes Volum des überschüssigen Sauerstoffs, welcher auf je 1000 g Schwefel, der in Form von Eisenbifulfuret verbraucht wird, einzuführen ist, mit x Liter, so beträgt das Volum des Stickstoffs, von welchem er begleitet ist, $\frac{79}{21} x$ Liter. Beide Gasmengen und die 4933,3 Liter Stickstoff, welche mit dem für die Verbrennung und Schwefelsäurebildung nöthigen Sauerstoff eingeführt werden, bilden zusammen das austretende Gasgemenge, dessen Volum also

$$4933,3 + x + \frac{79}{21} x = 4933,3 + \frac{100}{21} x$$

beträgt.

x soll aber $\frac{6,4}{100}$ dieses Volums betragen.

Wir haben also die Gleichung:

$$x = \frac{6,4}{100} \left(4933,3 + \frac{100}{21} x \right).$$

Daraus folgt:

$$x = 454,1.$$

Es sind demnach auf je 1000 g oder 1 kg Schwefel, welche in Form von Eisenbifulfuret verbrannt werden, außer den oben nach der Theorie berechneten 6244,7 Litern Luft noch als Ueberschuß 454,1 Liter Sauerstoff nebst den zugehörigen

$$\frac{454,1 \cdot 79}{21} = 1708,4 \text{ Stickstoff,}$$

d. i. 2162,5 Liter Luft, also im Ganzen 8407,2 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck einzuführen.

Nun fanden wir auf S. 281, daß für je 1 kg freien Schwefels, welches verbrannt wird, 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck nöthig sind. Demnach erfordert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie in Form von Eisenbifulfuret verbrannt wird,

$$\frac{8407,2}{6199} = 1,356 \text{ mal}$$

so viel Luft, als wenn man sie in freiem Zustande verbraucht.

Das vorstehende Verhältniß ändert sich für die Gasmenngen, welche in die Bleikammern eintreten. Denn bei der Verbrennung von Eisen-

bisulfuret bleibt ein Theil des Sauerstoffs mit dem Eisen zurück, während bei der Verbrennung von Schwefel die gesammte Luftmenge in die Bleikammern gelangt und bei gleicher Temperatur und Spannung ihr Volum beibehält, weil Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Schwefel zu schwefliger Säure sein Volum nicht ändert.

Die oben gefundenen 8407,2 Liter Luft, welche für je 1000 g in Form von Eisenbisulfuret benutzten Schwefels in den Brenner einströmen, liefern folgende, auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnete Gasmenngen in die Bleikammern, nämlich:

699,4	Liter	schweflige Säure, welche aus dem gleichen Volum Sauerstoff entstanden sind,
349,7	„	Sauerstoff, welche zur Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nöthig sind, und
454,1	„	Sauerstoff als Ueberschuß, ferner
4933,3	„	Stickstoff, welche mit dem nach der Theorie nöthigen Sauerstoff einströmen, und
1708,4	„	Stickstoff, welche mit dem überschüssigen Sauerstoff einströmen,

zusammen	8144,9	Liter, welche	699,4	Liter	schweflige Säure,
	349,7	+	454,1	=	803,8
					„ Sauerstoff und
	4933,3	+	1708,4	=	6641,7
					„ Stickstoff enthalten.

Hiernach besteht das normale Gasgemenge, welches in die Bleikammern einströmen soll, aus:

8,59	Vol.-Proc.	schweflige Säure,
9,87	„	Sauerstoff,
81,54	„	Stickstoff.

100,00

In den meisten Fabriken beträgt die schweflige Säure weniger als 8,59 im Durchschnitt und sinkt sogar unter 6 Vol.-Proc. des Gasgemenges herab. Es versteht sich von selbst, daß sich dann die Production für einen bestimmten Kammerraum entsprechend vermindert, wenn man die Schwefelsäurebildung nicht durch vermehrten Verbrauch von Salpetersäure beschleunigt.

Nach den auf S. 275 mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergibt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck das Gewicht von

$$0,0859 \cdot 2,8731 + 0,0987 \cdot 1,4298 + 0,8154 \cdot 1,2562 = 1,4122 \text{ g;}$$

dagegen wiegt 1 Liter des Gasgemenges, welches bei der Verbrennung von freiem Schwefel in die Bleikammern geht, nach unserer auf S. 276 mitgetheilten Berechnung 1,4547 g. Das bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret gewonnene Gasgemenge ist also unter gleichen Verhältnissen bedeutend leichter und giebt folglich eine stärkere Zugkraft, als das bei Anwendung von freiem Schwefel gewonnene.

Da für je 1000 g Schwefel, welcher in Form von Eisenbifulfuret benutzt wird, 8144,9 Liter, und für 1000 g Schwefel, welcher in freiem Zustande verbrannt wird, nur 6199 Liter Gas, auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnet, in die Bleifammern gelangen, so liefert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie als Eisenbifulfuret verwendet wird,

$$\frac{8144,9}{6199} = 1,314 \text{ mal}$$

so viel Gas, als wenn man sie im freien Zustande verbraucht. Die Kenntniß dieses Verhältnisses genügt in einigen Fällen zur Vergleichung der Resultate beider Betriebsverfahren und es ist deshalb nicht nöthig, alle Berechnungen, welche bei der Besprechung der Arbeit mit Schwefel gegeben wurden, auch für Eisenbifulfuret auszuführen.

Zu dem Vorstehenden seien nun folgende Bemerkungen und Zusätze gemacht. Was die Grundlagen der Berechnung betrifft, so stimmen alle Praktiker im Wesentlichen mit Schwarzenberg darin überein, daß ein gewisser Ueberschuß von Luft über das theoretische Quantum in den Kammern erforderlich ist, um die Regeneration des Sticksoxydes zu salpetriger Säure u. s. w. zu befördern und zu beschleunigen. Bode (Beiträge zur Theorie und Praxis, S. 15) nimmt bei Schwefelkies 6 Vol.-% freien Sauerstoffs in den am Ende des Systems abziehenden Kammergasen als ein Minimum an und giebt an, daß er bei 8 Proc. freien Sauerstoffs in den Austrittsgasen im Ausbringen ebenso gut, im Salpeterverbrauch eher noch etwas besser gearbeitet habe, als bei 6 Vol.-%. Nach Hasenclever (Hofmann's Bericht I, 170) hat Gerstenhöfer schon vor Schwarzenberg, nämlich 1866, die theoretisch beste Zusammensetzung der Röstgase berechnet, aber allerdings nur privatim einigen Fabriken mitgetheilt. Seine Zahlen, die von den Schwarzenberg'schen nicht sehr abweichen, sind für Verbrennung von Schwefel:

10,65	Vol.-%	schweflige Säure,
10,35	"	Sauerstoff,
70,00	"	Stickstoff,

und für Röstung von Schwefelkies:

8,80	Vol.-%	schweflige Säure,
9,60	"	Sauerstoff,
81,60	"	Stickstoff.

Auch Schenker-Restner nimmt den Gehalt der austretenden Gase = 6 Vol.-% Sauerstoff an, was mit Gerstenhöfer's Rechnung übereinstimmt. Er hat übrigens bewiesen (s. u.), daß der Sauerstoffgehalt der Röstgase erheblich kleiner, als nach jener Berechnung ist, augenscheinlich durch Bildung von Schwefeltrioxyd.

Dem stehen freilich einige andere Ansichten gegenüber. Vogt z. B. behauptet (Dingl. polyt. Journ. 210, 105), daß man nur 3 bis 4 Vol.-% Sauerstoff, keinesfalls über 5, im entweichenden Kammergase haben soll; über 5 Proc. Sauerstoff sei es schon „ganz schlechte Arbeit“. Die Meinung der übrigen Praktiker

stimmt aber mit diesem Urtheile durchaus nicht überein. Das andere Extrem findet sich in den Tennant'schen Fabriken, wo man die beste Arbeit, d. h. das größte Ausbringen an Schwefelsäure mit 10 Proc. Sauerstoff im Austrittsgase erreichen will, freilich bei etwas größerem Verbranche von Salpeter, als wenn man bei 5 oder 6 Proc. Sauerstoff arbeitet (4 Proc. NO_3Na auf den charginen Schwefel, statt 3 Proc.). Benachbarte Fabriken, welche unter ganz ähnlichen Umständen zc. mit demselben Pyrit arbeiten, lassen nur 5 oder 6 Proc. Sauerstoff zu.

Wenn es aber auch feststeht, daß „ein gewisser Sauerstoffüberschuß, trotzdem seine Gegenwart das Gasvolumen erhöht, dafür die Energie der Action in den Kammern erhöht“ (Vode), so steht es andererseits mindestens ebenso fest, daß ein zu großer Luftüberschuß das Ausbringen wesentlich verringert, und den Salpeterverbrauch ungemein steigert. Man erinnere sich z. B. an das über die ersten Versuche von Olivier und Perret mit Pyrit Gesagte (oben S. 221).

Die obere Grenze, bis zu der man mit dem Luftüberschuß gehen kann, ist noch nicht festgestellt, und man darf jedenfalls die Schwarzenberg'sche, oben der Reducirung für Schwefelkies zu Grunde gelegte Annahme von 6,4 Vol.-Proc. Sauerstoff in den austretenden Kammergasen als für die Praxis sehr passend annehmen. Man dürfte demnach einen Gehalt der Röstgase von 8,59 Vol.-Proc. an schwefeliger Säure als normal annehmen (Vode kommt bei 6 Vol.-Proc. Sauerstoff in den Austrittsgasen auf 8,93 schwefelige Säure in den Röstgasen, aber als Maximum), wenn nicht dieses Ergebnis durch die Bildung von etwas SO_3 modificirt würde, wie sich unten herausstellen wird.

Ueber das Röstgas von Zinkblende ist dem Verfasser folgende Berechnung von Herrn Hasenclever zugestellt worden.

Keine Blende, ZnS , besteht aus 63 Gewthln. Zn + 32 Gewthln. S. Zur Verbrennung derselben in $\text{ZnO} + \text{SO}_2$ gehören $3 \times 16 = 48$ Thle. Sauerstoff, zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 nochmals 16 Thle. Sauerstoff, zusammen für 95 ZnS (mit 32 S) : 64 O. Dies bedeutet, daß jedes Kilogramm Schwefel der Blende 2 kg Sauerstoff, oder 1398,7 Liter von 0° und 760 mm, mit 5258,0 Liter Stickstoff = 6656 Liter Luft verbraucht. Außerdem braucht man einen Ueberschuß von Sauerstoff im Austrittsgase, den man bei Annahme von 6,4 Proc. O in diesem Gase durch folgende Formel findet:

$$n = \frac{6,4}{100} \left(5258 + \frac{100}{21} n \right) = 484,0 \text{ Liter Sauerstoff,}$$

wozu nun kommt

1820,7 „ Stickstoff,

2304,7 Liter Luft.

Folglich besteht das Röstgas von 1 kg Blende aus:

699,4 Liter SO_2 ,

349,7 „ O zur Bildung von SO_3 ,

484,0 „ O im Ueberschuß,

5258,0 „ N als Begleiter des theoretisch nothwendigen Sauerstoffs,

1820,7 „ N „ „ „ überschüssigen Sauerstoffs,

8611,8 Liter Gas.

Oder 100 Vol. des Blenderöstgases enthalten:

	8,12 Vol. SO ₂ ,
	9,69 „ O,
	82,19 „ N.

Eine von Hasenclever in der Chem. Ind. 1884, S. 79 veröffentlichte Berechnung kommt zu einem ganz ähnlichen Ergebnisse.

Wie aus Hasenclever's Berechnung ersichtlich ist, steht das stärkste der Theorie nach aus Blende erhaltliche Röstgas dem aus Pyrit erhaltlichen (S. 286) nur wenig nach. Aber abgesehen davon, daß hier ebenso wie bei der Verbrennung von Schwefel und Pyrit die theoretischen Zahlen durch die Bildung von Schwefelsäureanhydrid modificirt werden, besteht bei den älteren Blendeöfen ein weit gewichtiger Grund dafür, daß in der Praxis der Procentgehalt der Blendegase weit unter dem Theoretischen bleibt. In jenen Öfen wurde nur die Hälfte oder höchstens zwei Drittel des Schwefels als SO₂ (wohl auch mit etwas SO₃) erhalten; die andere Hälfte resp. ein Drittel blieb im Zustande von ZnSO₄ zurück, während doch der allen vier Atomen O des ZnSO₄ entsprechende Stickstoff in das Röstgas überging. Daher mußte es früher für sehr günstig angesehen werden, wenn Blenderöstgas 5 oder höchstens 6 Proc. SO₂ enthielt, während bei neueren Öfen allerdings bessere Gase erhaltlich sind, welche den Pyritöfenröstgasen wenig nachgeben.

Bei der Röstung im Pyritofen bildet sich neben der schwefligen Säure noch stets Schwefelsäureanhydrid. Diese Thatsache ist schon längst bekannt, und 1852 von Wöhler und Mahla, dann von Plattner (Die metallurgischen Röstprocesse, 1856) durch viele Versuche in der Weise erklärt worden, daß sehr viele Körper, zu denen unter anderen auch das im Pyritofen in Menge vorhandene Eisenoxyd gehört, die schweflige Säure dazu disponiren, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen. Wie wir schon früher gesehen haben, und im 15. Capitel ausführlich sehen werden, kann diese Reaction, welche von fein vertheiltem Platin am stärksten ausgeübt wird, geradezu zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzt werden. Eine andere naheliegende Erklärung ist die, daß sich im Pyritofen an kälteren Stellen Sulfate des Eisens bilden, welche an den heißeren Stellen sich wieder in Eisenoxyd und Anhydrid spalten. Diese Erklärung reicht aber nicht zu für Fortmann's Versuche [Dingl. polyt. Journ. 187, 155; Wagner's Jahresber. f. 1868 (14), S. 167], wonach die weißen Nebel von Anhydrid schon im ersten Moment der Entzündung der Riese auftreten. Endlich erklärt Scheurer-Kestner (Bull. de la Soc. Chim. 1875, 23, 437) jenen Vorgang aus der längst bekannten Thatsache, daß Eisenoxyd durch successive Abgabe und Wiederaufnahme von Sauerstoff als oxydirender Körper wirken könne. Keine dieser Erklärungen wird recht zureichen, namentlich darum, weil es entschieden feststeht, daß selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel etwas SO₃ entsteht (s. u. S. 290).

Nach Fortmann's im kleinen Maßstabe angestellten Versuchen (a. a. O.) würde bei der Röstung von Schwefelkies sogar viel mehr Schwefeltrioxyd als Dioxyd entstehen, nämlich nach einem Versuche viermal so viel, nach einem anderen im Verhältnisse von 5 : 3. Bode (Dingl. polyt. Journ. 218, 325) spricht

jedoch mit Recht (s. weiter unten) große Zweifel gegen die Gültigkeit der Fortmann'schen Versuche für den Röstproceß im Großen aus, wo die Bedingungen ganz andere sind, und wo die Bildung einer so enormen Menge von Schwefelsäureanhydrid sich schon längst fühlbar gemacht haben würde; vermuthlich liegt aber die Schuld eher an der von Fortmann angewendeten Analysenmethode.

Scheurer-Kestner (a. a. D.) fand bei directen Versuchen nur 2 bis 3 Proc. der ganzen schwefligen Säure in Trioxyd verwandelt, aber allerdings ein noch größeres Deficit im Sauerstoffgehalt der Gase, als dieser Bildung entspricht, und auch durch die spätere Discussion zwischen Bode (a. a. D.) und Scheurer-Kestner (Dingl. polyt. Journ. 219, 512) wurde die Sache nicht weiter aufgeklärt. Am letzten Orte berechnet Scheurer-Kestner auf indirectem Wege aus dem Sauerstoffgehalt der Gase, daß der im Pyrit enthaltene Schwefel sich in folgender Weise vertheilt:

Als schweflige Säure im Röstgase	65,5
„ Schwefelsäure (anhydrid) im Röstgase . .	32,5
„ Ferrisulfat in den Abbränden	2,0
	<hr/>
	100,0

aber er erklärt nicht, wie es kommt, daß man von der aus dem Sauerstoffdeficit berechneten Menge von SO_3 weniger als ein Zehntel wirklich in den Gasen vorfindet, wonach man schließen muß, daß die von ihm angestellte indirecte Berechnung der SO_3 -Bildung aus dem Sauerstoffgehalt der Röstgase keinesfalls statthaft ist. Nach Bode's Bestimmungen (Dingl. polyt. Journ. 225, 280) fand sich in drei verschiedenen Gasproben aus einem Etageofen:

	a.	b.	c.	
Sauerstoff	11,80	10,65	11,94	Volumprocent
Schweflige Säure	6,20	6,35	6,55	„
Stickstoff	82,00	83,00	81,55	„

Diesem Stickstoff entspricht an Sauerstoff in der atmosphärischen Luft:

	21,73	22,00	21,60	Volumprocent.
--	-------	-------	-------	---------------

Wirklich zur Röstung sind aber gebraucht worden an Sauerstoff (Verbrennung des Eisens zu Eisenoxyd vorausgesetzt) zur Bildung von

	a.	b.	c.	
Schwefliger Säure	6,20	6,35	6,55	Volumprocent
Eisenoxyd	2,32	2,38	2,46	„
Direct gefunden als O . .	11,80	10,65	11,94	„
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	
Im Ganzen	20,32	19,38	20,95	Volumprocent
Errechnet waren	21,73	22,00	21,60	„
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	
Daher fehlen	1,41	2,62	0,65	Volumprocent

Sauerstoff, welche zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid verwendet sein können.

Um die Frage der Bildung des Schwefeltrioxyds beim Rösten von Pyrit durch exactere Methoden zu entscheiden, als früher angewendet worden waren, namentlich von Fortmann, stellte der Verfasser zusammen mit Salathe

eine Reihe von Versuchen an (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10, 1824). Es stellte sich heraus, daß man das Schwefeltrioxyd nicht, wie Scheurer-Kestner es gethan hatte, durch Chlorbariumlösung auffangen und bestimmen konnte, weil auch chemisch reines Schwefeldioxyd mit Chlorbariumlösung bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft sofort einen Niederschlag von Bariumsulfat giebt. Dagegen konnte man, wie durch Controlversuche festgestellt wurde, völlig genaue Resultate erhalten, wenn man die Gase durch titrirte, im Ueberschuß befindliche Jodlösung leitete, den nicht verbrauchten Theil der letzteren mit Natriumarsenit zurücttitrirte und in einem anderen Theile der Flüssigkeit die sämmtliche gebildete Schwefelsäure durch Fälln mit Chlorbarium bestimmte. Durch das Zurücttitriren erfuhr man die Quantität des aufgenommenen Schwefeldioxyds, durch Subtraction der entsprechenden Zahl von der Gesamtschwefelsäure diejenige des Trioxyds. Es ergab sich in zwei Versuchen beim Rösten von feingepulvertem, spanischem, kupferhaltigem Pyrit mit 48,62 Proc. Schwefel, in einer Glasröhre im Luftströme:

	I.	II.
Schwefel erhalten als SO ₂ . . .	88,02	88,78 Proc.
„ „ „ SO ₃ . . .	5,80	6,05 „
„ „ im Rückstand . . .	3,43	5,17 „
„ =Verlust . . .	2,75	

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	I.	II.
als SO ₂	93,83	93,63 Proc.
„ SO ₃	6,17	6,37 „

Zwei andere Versuche wurden in der Art angestellt, daß in dem Glasrohre noch 50 g von völlig ausgeglühten Röstrückständen desselben Pyrits in Stücken von Erbsegröße vorgelegt wurden. Man fand dann:

	III.	IV.
Schwefel als SO ₂	79,25	76,90 Proc.
„ „ SO ₃	16,02	16,84 „
Rückstand und Verlust . . .	4,73	6,26 „

Von dem Schwefel der Röstgase selbst waren vorhanden:

	III.	IV.
als SO ₂	83,18	82,00 Proc.
„ SO ₃	16,82	18,00 „

Im Großen wird das Verhältniß nicht so günstig für die Bildung von Schwefelsäureanhydrid sein, als bei den letzten beiden Versuchen, weil dabei die Röstgase durch verhältnißmäßig viel weniger glühendes Eisenoxyd als bei unseren Versuchen streichen.

Weitere in meinem Laboratorium angestellte Versuche (Chem. Ztg. 1883, S. 29) zeigten, daß bei der Verbrennung von Pyrit im Luftströme 5,05 Proc., beim Durchleiten der Gase durch eine Schicht von glühenden Pyritabbränden aber 15,8 Proc. des Gesamtschwefels als SO₃ auftrat, was obige Ergebnisse durchaus bestätigt. Selbst bei der Verbrennung von reinem Schwefel für sich fanden sich noch 2,48 bis 2,80 Proc. desselben in SO₃ umgewandelt, und diese

Menge steigerte sich auf 9,5 bis 13,1 Proc., wenn die Gase durch rothglühende Pyritabbrände geleitet wurden.

Auch Hempel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 1455) fand bei Verbrennung von Schwefel unter gewöhnlichem Atmosphärendruck 2 Proc. desselben in SO_3 umgewandelt; bei Verbrennung unter einem Drucke von 40 bis 50 Atmosphären jedoch ging etwa die Hälfte alles Schwefels in SO_3 über.

Scheurer-Kestner untersuchte späterhin mehrmals Röstgase aus Pyritöfen in dieser Richtung (Bull. Soc. Chim. 43, 9; 44, 98). Wir geben hier einige der von ihm zu verschiedenen Zeiten gefundenen Zahlen, A. von einem Stückiesofen, B. von einem Malétra'schen Feinkiesofen.

	Vol.-Proc. SO_2	SO_3 in Proc. des Gesamtschwefels	
A. Stückiesofen.	7,3	2,8	} Durchschnitt 3,1.
	7,5	5,8	
	6,5	1,2	
	6,6	1,0	
	8,3	0,0	
	9,9	2,8	
	6,2	8,4	
B. Feinkiesofen.	8,2	3,0	} Durchschnitt 3,5.
	9,0	6,8	
	7,6	0,4	
	11,3	0,8	
	7,7	1,0	
	8,7	2,5	
	8,7	9,3	
	7,6	4,1	

Die hier gefundene Menge von SO_3 ist also sehr unregelmäßig, zwischen 0 und 9,3 Proc. des Gesamtschwefels schwankend; der Durchschnitt ist geringer als bei meinen Laboratoriumsversuchen mit Pyrit.

F. Fischer (Dingl. polyt. Journ. 258, 28) giebt folgende Resultate, welche zugleich die Unterschiede in der Zusammensetzung der Gase von verschiedenen Etagen eines Malétra-Ofens zeigen.

		SO_2 Proc.	SO_3 Proc.	O Proc.
A. Etagenöfen.	Zweite Platte von unten	0,96	0,44	18,4
	Vierte " " "	1,52	0,68	16,6
	Sechste " " "	3,81	0,97	12,5
	Sammelcanal . . .	8,26	1,34	5,9
	" . . .	7,53	1,27	7,5
B. Etagenöfen.	Sechste Platte von unten	8,43	3,17	3,9
	" " " "	4,92	0,68	10,7
	Zweite " " "	2,48	1,42	14,8
	Vierte " " "	2,62	0,78	16,0
	Sammelcanal . . .	5,80	0,65	10,6
C. Stückiesofen.		Bis 9,3	2,1	5

Die von ihm angewendete Methode, wobei der von ihm abgeänderte Orsat-Apparat in Anwendung kam (vergl. unten S. 302), gestattet sehr schnelles Arbeiten, aber keine große Genauigkeit, woraus die im Verhältniß zu SO_2 auffällig große Menge von SO_3 sich erklären mag.

Wenn die Röstgase nicht noch heiß in den Gloverthurm gehen und nach alter Art abgekühlt werden, so condensirt sich die meiste SO_3 als Schwefelsäure, da mehr als genügend Wasser dafür in der Luft und dem Pyrit enthalten ist. Gehen die Gase aber in einen Gloverthurm, so hält dieser natürlich alle in den Röstgasen enthaltene SO_3 in Form von H_2SO_4 zurück. Dies ist eine sehr wichtige Thatsache zur Beurtheilung des Ganges der Schwefelsäurefabrikation, wie wir später sehen werden.

Die constante Anwesenheit von SO_3 in verschiedenen Verhältnissen im Röstgase ist natürlich, wie wir später sehen werden, ein die Reich'sche Probe (S. 296) stark beeinflussender Umstand, da diese nur SO_2 anzeigt. Auch verursacht sie Mangel an Sauerstoff und Ueberschuß von Stickstoff in den Gasanalysen. Bisher hat sich bei den vielen Analysen von Röstgasen aus Pyritöfen kein zufriedenstellendes Verhältniß zwischen den gefundenen Beträgen von SO_2 , SO_3 , O und N auffinden lassen, wie sich aus den Streitigkeiten zwischen Scheurer-Kestner und Bode herausstellt (vergl. oben); ebensowenig bei Büchner's Analysen (Verl. Ber. 7, 1665) und bei den eben angeführten von F. Fischer. Die Abweichungen der berechneten von der gefundenen Menge Sauerstoff sind sehr bedeutend.

Eine andere, ebenfalls nicht gut quantitativ verfolgbare Quelle von Verdünnung der Röstgase liegt darin, daß im Röststückstande nicht reines Eisenoxyd, sondern zum Theil Sulfate des Eisens bleiben. Diese werden immer mehr Sauerstoff zurückhalten als Eisenoxyd, Fe_2O_3 , und daher muß sich der diesem überschüssigen Sauerstoff entsprechende Stickstoff in den Röstgasen vorfinden.

Auf der anderen Seite wird freilich etwas Stickstoff von der berechneten Menge in Abrechnung kommen müssen, wenn im Röststückstande Eisenmonosulfuret, FeS , vorhanden ist, und werden die Gase im Verhältniß dazu reicher sein, was freilich höchst wenig betragen wird.

Schließlich muß man auch in den Fabriken, welche mit Salpetermischung gleich hinter den Brennern arbeiten, die dadurch entstehende Verdünnung der Röstgase in Betracht ziehen. Die berechnete Dampfdichte der Salpetersäure ist nach Gmelin-Kraut = 2,17823, und der Einfachheit wegen wollen wir nur diese in Rechnung ziehen, da die Salpetersäure jedenfalls bei Weitem den größten Theil der aus der Salpetermischung abgegebenen Gase ausmacht. Sie weicht also nur unbedeutend von derjenigen der schwefligen Säure ab, die 2,21126 beträgt, und wir werden bei den kleinen Mengen, um die es sich handelt, keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir beide gleich setzen. Man verbraucht man bei normalem Betrieb und bei Anwendung eines Salpetergasaufhalters sicher nicht über 5 Proc. von dem verbrannten Schwefel an Salpeter, was 3,7 Proc. an Salpetersäurehydrat (NH_4O_3) entspricht, und auf die schweflige Säure gerade die Hälfte = 1,85 Proc. ausmacht. Es wird also auf eine Gasmischung, welche

	SO ₂	Sauerstoff
Stückfiesöfen	4,97 bis 6,33	9,60 bis 11,21 Proc.
Etagenöfen, ältere	6,03 „ 7,02	9,10 „ 10,00 „
„ anderes Erz	6,34 „ 7,43	7,78 „ 8,82 „
Neue Etagenöfen	4,86 „ 7,03	8,98 „ 10,68 „

Die Temperatur der Gase aus den Stückfiesöfen war beim Eintritt in den Gloverthurm zwischen der Schmelzhitze des Zinks (412°) und derjenigen des Antimons (432°), diejenige des Gases aus den Etagenöfen, welche einen längeren Weg durch Flugstaubkammern zu machen hatten, überschritt nicht Bleischmelzhitze (326°).

Alle obigen Angaben beziehen sich auf eigentlichen Schwefelkies, d. h. solchen, welcher nur wenige Procente von anderen Metallsulfureten enthält. Wenn man die letzteren allein rösten muß, also z. B. als Vorbereitung zur metallurgischen Verwerthung, so kann man nur ärmere Gase erzielen, theils weil mehr Sulfate im Rückstande bleiben, für welche entsprechender Stickstoff in die Gase eingeht, theils weil man sie überhaupt mit mehr Ueberschuß an Luft rösten muß (vergl. jedoch über Zinkblende oben S. 288).

Nach Bode (Gloverthurm S. 88) geben z. B. zu Ober arme Erze mit 27 Proc. Schwefel, wovon aber nur 22 Proc. an Eisen gebunden, der Rest als Zinkblende und Bariumsulfat vorhanden ist, Röstgase mit 5 Vol.=Proc. SO₂. Bleistein giebt Gase mit 5 bis 5½ Vol.=Proc.; Kupferrohstein mit 34 Proc. Cu, 28 Proc. Fe und 28 Proc. S : 5½ Vol.=Proc. SO₂.

Nach Wunderlich (Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe I, 74) und Bräuning (Preuß. Zeitschr. f. Berg- u. Wesen 1877, S. 140) enthalten die Röstgase zu Ober 5 bis 7 Vol.=Proc. SO₂; die Temperatur derselben beträgt bei schwefelreichen Erzen über 360°, bei schwefelärmeren etwa 230°.

Bei Pyritofengasanalysen wird häufig der Umstand übersehen, daß ohne Reduction der Gasvolumina auf 0° und 760 mm erhebliche Fehler begangen werden, wenn man, wie bei Reich's Methode, die abgelesenen Raumtheile mit einer bestimmten, natürlich auf 0° und 760 mm reducirten Menge SO₂ vergleicht. Die Bestimmungen der SO₂ fallen dadurch meist zu niedrig aus.

Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Gehalt von 4 Vol.=Proc. SO₂ in dem in die Bleikammer eintretenden Gasgemisch der geringste ist, bei dem man noch Schwefelsäure ohne directe ökonomische Einbuße machen kann. Hiervon kann es natürlich locale Ausnahmen geben. In Freiberg nimmt man das Minimum, bei dem man noch ohne Geldverlust arbeiten kann, zu 4 bis 3½ Proc. SO₂ an; man röstet dort sehr verschiedenartige, schwefelarme und stets arsenreiche Erze und Hüttenproducte als Vorbereitung für Schmelzprocesse, und erhält doch durchschnittlich Röstgase mit 5 bis 7 Proc. SO₂.

Vergleichung des Rohschwefels und Schwefelkieses (bezw. der Blende) als Material für die Schwefelsäurefabrikation.

Die Vergleichung der für die Röstgase gefundenen Procentziffer an schwefliger Säure zeigt sofort, daß man bei Anwendung von Rohschwefel reichere Gase

als bei der von Schwefelkies oder Blende erhalten kann, und zwar ist das Verhältniß nach obiger Berechnung von Schwarzenberg 1:1,314; das heißt, unter sonst gleichen Verhältnissen nehmen die beim Rösten des Schwefelkieses entstehenden Gase einen 1,314 mal größeren Raum ein, als wenn dieselbe Menge Schwefel als Rohschwefel angewendet worden wäre. Daraus folgt unmittelbar, daß sie später auch einen ganz ebenso viel größeren Kammerraum beanspruchen, und es wird dies wohl auch nicht abzuleugnen sein. Es müssen also für die gleiche Production von Schwefelsäure die Kammern um etwa ein Drittel größer sein, wenn man mit Kies oder Blende, als wenn man mit Schwefel arbeitet. Gewöhnlich nimmt man an, daß im gleichen Verhältnisse auch der Mehrverbrauch an Salpeter stehe; es wird darüber später, unter den Betriebsresultaten, Näheres bemerkt werden; es soll aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei richtiger Anlage der Gay-Lussac'sche Kofsthurm als ein nahezu vollständiger Salpetergasaufhalter dient und es auf eine nicht übertriebene Vergrößerung des Volums der durch ihn streichenden Luft nicht wesentlich ankommen kann. Man erreicht in der That heutzutage in den bestgeleiteten Fabriken bei Verbrennung von Pyriten einen Minimalverbrauch von Salpeter, wie er früher selbst bei Schwefel gar nicht durchgesetzt wurde. Es dürfte also dieser Vorwurf gegen den Schwefelkies nicht stichhaltig sein.

Es bleiben zu Gunsten des Schwefels sprechend, wenn wir vom Salpeter absehen, ein etwas höheres Ausbringen an Schwefelsäure (siehe 13. Cap.), etwas geringere Anlagelkosten, und geringere Schwierigkeit, die etwa in Unordnung gekommenen Ofen wieder in richtigen Gang zu bringen; ferner und vor Allem viel größere Reinheit der Schwefelsäure, namentlich in Bezug auf Eisen und Arsen, was freilich nur bei demjenigen Theile derselben, der für den Verkauf bestimmt ist, in Anschlag kommt. Wenn man Rohschwefel zu dem gleichen Preise, wie den Schwefel in Kies oder Blende beziehen könnte, so würde man sich keinen Augenblick bedenken, den ersteren vorzuziehen; selbst einen mäßigen Mehrpreis desselben würde man sich noch gefallen lassen; aber wo der Schwefel in den Kiesen oder Blendes, wie das in den meisten Industrieländern der Fall ist, nur die Hälfte bis ein Fünftel des Rohschwefels kostet, da muß die Anwendung des letzteren, mit Ausnahme derjenigen für ganz reine Säure, aufhören, und auch diese läßt sich bei großem Preisunterschiede billiger aus Pyrit als aus Schwefel machen.

Es ist mithin kein Wunder, daß die Fabrikation von Schwefelsäure aus Schwefel in Europa sich auf kleine Fabriken beschränkt, welche speciell reine (arsenfreie) Säure für Bleicher zc. darstellen.

Es ist übrigens eigentümlich, daß in England doch noch eine große Anzahl von Fabriken der Art besteht, wenn auch sämmtlich von kleinerem Umfange, während im übrigen Europa gewiß sehr wenig Rohschwefel mehr verarbeitet wird. In Amerika wurde bis vor wenig Jahren sämmtliche Schwefelsäure aus sicilianischem Schwefel bereitet; doch haben wir S. 39 gesehen, daß der Verbrauch von Pyrit in Amerika in den letzten Jahren bedeutend zugenommen hat. Während in England das Fortbestehen der Säurefabrikation aus sicilianischem Schwefel ausschließlich durch die große Nachfrage nach arsen- und eisenfreier

Säure erklärt wird, kann man für Amerika diesen Grund nur zum kleineren Theile gelten lassen; zum größeren Theile erklärt er sich durch den dort vorhandenen geringeren Preisunterschied zwischen Kohlschwefel und Pyrit, daneben aber auch in vielen Fällen nur durch geringere Erfahrung der Fabrikanten. Gegenwärtig (1892) scheint sich auch dort ein allgemeinerer Uebergang zum Schwefelkies zu vollziehen.

Man findet oft die Behauptung ausgesprochen, daß Bleikammern beim Betrieb mit Kohlschwefel viel länger (nach Knapp dreimal so lange) als beim Betrieb mit Pyrit dauern. Es ist nicht unmöglich, daß ein gewisser Unterschied in dieser Beziehung wirklich besteht, namentlich (wie man annimmt) bei Anwendung von arsenhaltigen Kiesen; aber selbst dies ist nicht ganz gewiß, und auf alle Fälle ist der Unterschied in der Lebensdauer der Kammer zwischen Schwefel und Pyrit lange nicht so groß als man früher annahm, und kann bei der Calculation des Gestehungspreises der Säure nicht in Rechnung gezogen werden (vergl. sechstes Capitel).

Die quantitative Bestimmung von Schwefligsäure in Röstgasen.

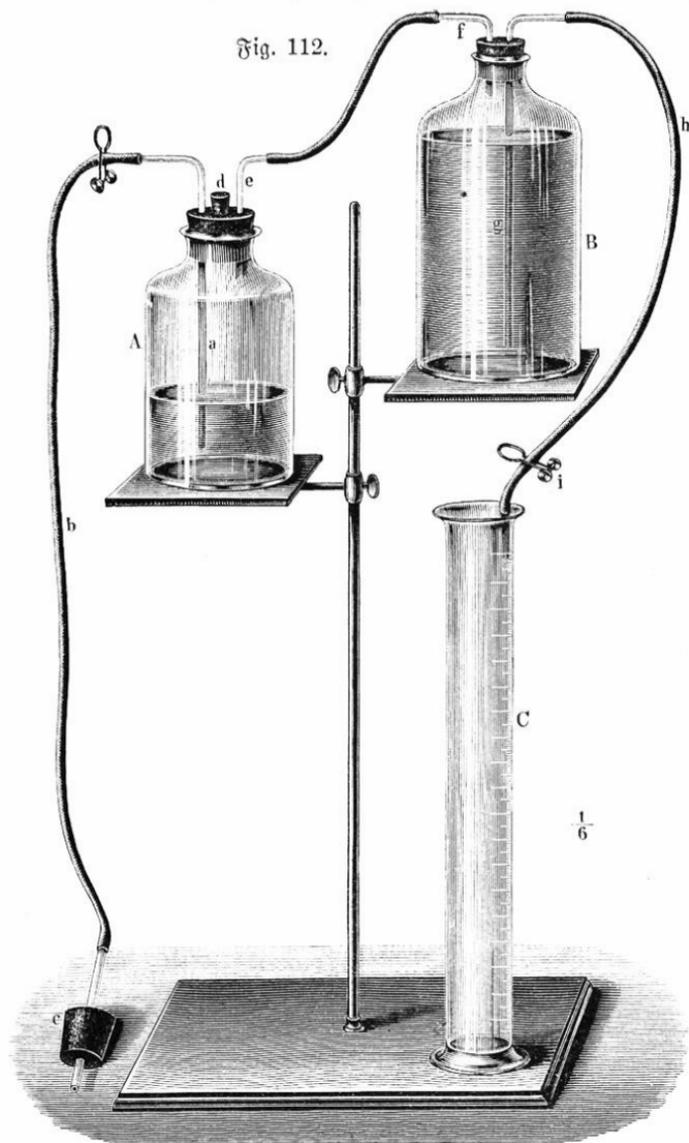
Hierzu wurde bisher fast allgemein die Methode von Reich angewendet, bei der man das Gas durch ein gemessenes Volumen von Jodlösung, der etwas Stärkelösung zugesetzt ist, so lange durchsaugt, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist; aus dem Volumen des durchgesaugten Gases im Verhältniß zu der angewendeten (constanten) Jodmenge kann man den Procentgehalt an SO_2 berechnen. Die hierbei eintretende Reaction ist:



Die Operation wird mit dem in Fig. 112 gezeigten Apparate ausgeführt. *A* ist eine weithalsige Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt, mit dreifach durchbohrtem Kautschukpfropfen (statt deren man natürlich auch eine dreihalsige Woulf'sche Flasche nehmen kann). Durch die eine Bohrung geht das Glasrohr *a*, das vermittelt des Kautschukschlauches *b* zur Verbindung mit der Gasquelle dient. In irgend eine passende Stelle des Gasrohres ist nämlich ein Loch gebohrt, in welches der Kautschukpfropf *c* genau paßt. Die zweite etwas weitere Durchbohrung ist mit dem kleinen Pfropf *d* verschlossen. Durch die dritte Bohrung geht das Knierohr *e*, welches mit dem entsprechenden Rohre *f* der etwa 2 bis 3 Liter haltenden Flasche *B* in Verbindung steht. Die letztere dient als Aspirator, indem das bis zu ihrem Boden reichende Glasrohr *g* sich in einen Kautschukschlauch *h* fortsetzt, der unten durch den Quetschhahn *i* abgeschlossen ist, und einmal gefüllt als Heber dient. Der Meßzylinder *C* ist am bequemsten ein 250 ccm = Cylinder.

Zur Vornahme einer Bestimmung von SO_2 in einer Gasmischung steckt man den Kork *c* in ein passendes Loch des Gasrohres. Vorher hatte man schon das Gefäß *A* durch *d* etwa zur Hälfte und *B* fast ganz mit Wasser angefüllt. Zu dem Wasser in *A* setzt man ein wenig Stärkelösung und ein gewisses Quantum, gewöhnlich 10 ccm, von Zehntel-Normaljodlösung (12,7 g J im Liter). Nachdem man den Quetschhahn auf dem Kautschukschlauch *b* geschlossen hat, so

daß keine Luft in *A* eintreten kann, öffnet man den Hahn *i*, wodurch Wasser ausläuft, die Luft in *B* und *A* aber verdünnt wird, bis ihr Druck so weit unter den der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, daß die in *B* vorhandene Wasser-



fäule getragen wird: dann hört das Wasser zu fließen auf. Es ist sehr wichtig, sich durch diesen Versuch zu überzeugen, daß alles luftdicht schließt, denn wenn irgendwo Luft nach *A* oder *B* von außen eindringen könnte, so würde das Ausfließen des Wassers nicht aufhören.

Hat man sich von dem guten Verschlusse des Apparates überzeugt oder diesen, wo nöthig, hergestellt, so schließt man den Hahn *i*, öffnet den Hahn auf *b* und öffnet nun *i* so weit, daß das Wasser nur langsam ausfließt, und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald die beigemengte schweflige Säure in das Wasser gelangt, verwandelt sie das freie Jod in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit entfärbt, was zuletzt sehr schnell vor sich geht und sehr genau beobachtet werden kann. Man verschließt, sowie die Entfärbung eintritt, den Hahn *i*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der ganzen Zuleitungsröhre mit dem zu untersuchenden Gas, so daß man bei dem nachherigen Meßversuche keine fremde Beimischung desselben zu fürchten hat.

Man öffnet bei *d* und giebt ein gemessenes Volumen Jodlösung (*n* ccm) in das Gefäß *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt. Nachdem man *d* verschlossen hat, öffnet man vorsichtig *i* und läßt so viel Wasser ausfließen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *a*, die daselbst beim Öffnen von *d* wieder zum Niveau der äußeren gestiegen war, bis an die Spitze der Röhre herabgedrückt wird, um erst das in *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem man nachher beobachtet; dann schließt man schnell *i*, gießt alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Meßgefäß *C* unter. Hierauf öffnet man *i* und saugt langsam durch das ausfließende Wasser so lange Gas durch *A*, bis wieder Entfärbung eintritt, worauf man den Hahn *i* schließt und das Volumen des ausgelaufenen Wassers in dem Meßcylinder abliest. Es seien *m* ccm.

Bei dieser Operation entweicht keine unabsorbirte SO_2 , wenn man die Flasche *A* fortwährend schüttelt; man thut dies am besten mit einer Hand, während man den Quetschhahn *i* mit der anderen öffnet und ihn in demselben Augenblicke wieder gehen läßt, also zuschließt, wo die Farbe fast ganz verschwunden ist, was dann bei weiterem Schütteln vollständig zu geschehen pflegt.

Nach E. L. Winkler ist es räthlich, der Jodlösung etwas Natriumbicarbonat zuzusetzen, um die Absorption zu befördern.

Will man einen neuen Versuch machen, so kann man ohne weitere Aenderung wieder eine Menge frische Jodlösung eingeben und sogleich wieder beginnen. Hat man das aber einige Male wiederholt, so bemerkt man, daß die entfärbte Flüssigkeit in *A* sich nach einiger Zeit von selbst wieder blau färbt, weil alsdann ihr Gehalt an Jodwasserstoffsäure so groß geworden ist, daß diese sich beim Stehen von selbst zersetzt und Jod frei werden läßt. Man muß dann die Flüssigkeit von *A* ausgießen und dieses mit frischem Wasser, dem man etwas Stärke zusetzt, füllen.

Ein solcher Versuch kann, wenn das zu untersuchende Gas reich an schwefliger Säure ist, in wenigen Minuten beendigt sein.

Zur Berechnung dient Folgendes:

Die *n* ccm Jodlösung zeigen durch ihre Entfärbung

$$0,0032 \cdot n g = 3,2 \cdot n mg$$

schweflige Säure an. — Diese haben bei 760 mm Barometerstand und 0° Temperatur ein Volumen von 1,114 · *n* ccm. Ist der Barometerstand *b* mm und die Temperatur *t*° C., die Wasserhöhe *h* i beim Schlusse des Versuches aber = *h* mm, so ist das Volumen von 0,0032 · *n* g schwefliger Säure

$$1,114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13,6}} \cdot (1 + 0,003665 \cdot t) \text{ ccm.}$$

Da das ausgelaufene Wasser, also auch das durch *A* gesaugte Gas, *m* ccm beträgt, so war das Volumen des ausgesaugten Gasgemenges vor der Absorption der darin enthaltenen schwefligen Säure

$$m + 1,114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13,6}} \cdot (1 + 0,003665 \cdot t) \text{ ccm}$$

und der Volumprocentgehalt dieses Gasgemenges an schwefliger Säure

$$\frac{100 \cdot 1,114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13,6}} (1 + 0,003665 \cdot t)}{m + 1,114 \cdot n \cdot \frac{760}{b - \frac{h}{13,6}} (1 + 0,003665 \cdot t)}$$

In vielen Fällen wird die Correction wegen des Barometer- und Thermometerstandes nicht erforderlich sein, und die Formel ist dann einfach

$$\frac{111,4 \cdot n}{m + 1,114 \cdot n} \text{ Vol. = Proc.}$$

schwefliger Säure. Ist der Gehalt des Gasgemenges an schwefliger Säure sehr gering, also *m* sehr groß im Verhältniß zu *n*, so kann man auch

$$\frac{111,4 \cdot n}{m} \text{ setzen.}$$

Wenn man von einer Zehntel-Normaljodlösung (= 12,7 g pro Liter) je 10 ccm in die Flasche *A* gegeben hat, so wird diese Menge nach der oben gegebenen Formel = 0,032 g oder 11,14 ccm schwefliger Säure bei 0° und 760 mm entsprechen, und man braucht nur diese Zahl mit 100 zu multipliciren und durch die Zahl der in dem Meßcylinder *C* angesammelten Cubicentimeter Wasser + 11 zu dividiren, um den Procentgehalt des Gases an schwefliger Säure zu finden. Auf Barometerstand und Temperatur ist dabei freilich keine Rücksicht genommen. Folgende Tabelle wird diese Rechnung ersparen. Bei Anwendung von 10 ccm einer Zehntel-Normaljodlösung (= 0,127 g J = 0,032 g SO₂) wird angezeigt durch die folgende Anzahl von Cubiccentimetern Wasser im Meßcylinder:

Cubikcentimeter	Volumprocent SO ₂ im Gase	Cubikcentimeter	Volumprocent SO ₂ im Gase
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Selbst wenn man das zur Untersuchung dienende Gas an einem Punkte entnimmt, wo es schon mit Salpetergasen gemischt ist, wird dies noch keinen für praktische Zwecke wesentlichen Einfluß auf die Analyse ausüben. Wir haben schon oben gesehen, daß im gewöhnlichen Betrieb für 100 Thle. schweflige Säure nur 1,85 NHO₃ oder deren Aequivalent als N₂O₃ oder NO₂ in den Gasen vorhanden ist. Bekanntlich wirkt in so verdünnten wässerigen Lösungen, wie sie hier in Betracht kommen, die Salpetersäure fast gar nicht oxydirend auf die schweflige Säure ein, mehr schon die salpetrige und Untersalpetersäure; wenn wir aber auch annehmen wollen, es entstände nur Untersalpetersäure (eine entschieden viel zu weit gegriffene Annahme), so könnte dadurch höchstens ihr Aequivalent an schwefliger Säure oxydirt werden nach der Formel

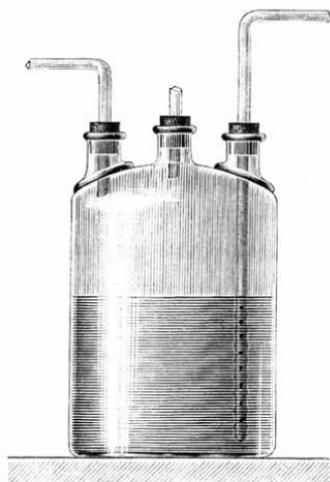


46 NO₂ oxydiren also 64 SO₂ oder 1,35 NO₂ (das Aequivalent von 1,85 NHO₃) nur 1,88 SO₂; in anderen Worten, im schlimmsten (in der Praxis aber nie vorkommenden) Falle können von je 100 Thln. schwefliger Säure 1,88 Thle. durch die mitgerissenen Stickstoffsäuren, statt durch das Jod, oxydirt werden. Selbst dieser Maximalfehler würde z. B. bei 10 Vol.=Proc. nur 0,188 zu wenig ergeben; aber dies ist sicher viel zu hoch gerechnet. Bei salpetriger Säure z. B. würde der Betrag des Fehlers nur die Hälfte betragen. Etwas größer wird der Fehler natürlich, wenn man die Gasprobe nicht, wie es am besten ist, vor dem Eintritt in den Gloverthurm, sondern erst später entnimmt, wo die salpetrigen Gase aus der nitrosen Thurmssäure ihm schon beigemischt sind. Wenn man freilich mit einem Gase zu thun hat, welches nur sehr wenig schweflige Säure und daneben Stickstoffsäuren enthält (also z. B. Austrittsgase aus dem Kammerssystem), so ist die Reich'sche Probe nicht mehr anwendbar, weil sich die Jodstärke immer wieder zurückbildet.

Lunge's Methode zur Bestimmung der Gesamtsäuren in Röstgasen. Diese Methode ist eine Uebertragung der Reich'schen Probe, welche nur die Schwefligsäure bestimmt und das gewiß wichtige Schwefeltrioxyd ansläßt (vergl. S. 289 ff.), auf die Bestimmung der Gesamtsäuren im Röstgase. Man kann dies natürlich nach der späterhin (siebentes Capitel) für die Analyse der Endgase zu beschreibenden Methode ausführen, was freilich einen verhältnißmäßig großen Apparat und längere Zeit erfordert, oder auch mit irgend einer der Modificationen von Gasbüretten, dem Orsat-Apparat u. dergl. Doch ist letzteres nicht

zu empfehlen, weil Wasser als Sperrflüssigkeit bei Abmessung des Gases natürlich vollständig ausgeschlossen ist und auch Mineralöle nach den Erfahrungen des Verfassers bei SO_2 und SO_3 noch erhebliche Irrthümer verursachen können. Dies fällt weg, wenn man bei Reich's Princip bleibt, das Röstgas zuerst mit der Absorptionsflüssigkeit zusammenzubringen und nur das rückständige, vom Wasser nicht mehr veränderliche Volumen über Wasser aufzufangen, wobei zugleich das letztere Volumen die Daten für die Analyse selbst giebt. Als Absorptionsflüssigkeit ist hier eine alkalische Flüssigkeit, etwa Zehntel-Normalnatronlauge, von selbst gegeben. Als Indicator für deren Sättigung mit Säuren ist in diesem Falle nur Phenolphthalein brauchbar, denn nur dieses übt auf Schwefligsäure und Schwefelsäure genau denselben Einfluß aus, während bei Methylorange die Neutralität für SO_2 schon bei Bildung des sauren Sulfits, NaHSO_3 , eintritt, und Lackmus überhaupt ganz unsichere Resultate giebt (S. 96). Der Verfasser

Fig. 113.



hat sich überzeugt (Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 563), daß diese Methode genügend genaue und durchaus brauchbare Resultate giebt, und sie wird an einigen Orten schon regelmäßig ausgeübt. Man nimmt 10 ccm einer Zehntel-Normalnatronlösung, färbt sie mit Phenolphthalein roth und verdünnt auf 100 bis 200 ccm. Das Gas wird langsam durchgesaugt, wie bei Reich's Probe, wobei man fortwährend schüttelt; besonders gegen das Ende muß man jedesmal, nachdem man einige Cubikcentimeter Gas durchgesaugt hat, etwa eine halbe Minute schütteln, und die Farbe der Flüssigkeit auf einer weißen Unterlage beobachten, um sich zu überzeugen, ob völlige Entfärbung eingetreten ist. Besser als mit dem eigentlichen Reich'schen Apparat arbeitet man mit einer Flasche, Fig. 113, deren Gaseinführungsröhr am Ende geschlossen und das unter

dem Flüssigkeitsspiegel mit vielen kleinen Löchern durchbohrt ist, so daß das Gas nicht in einer großen Blase, sondern in vielen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit streicht. Die Berechnung wird genau wie bei Reich's Probe gemacht, indem man alle Säuren als SO_2 rechnet, wobei stets erheblich mehr als beim Durchsaugen durch Iodlösung herauskommt, eben wegen der Gegenwart von SO_3 . Die Gewichtsanalyse (Bestimmung als Bariumsulfit) zeigt, daß die Ergebnisse genau sind, und eine solche ist also für die gewöhnlichen Fabrikproben unnöthig. Selbstredend werden auch hier die Ergebnisse erheblich zu niedrig ausfallen, wenn man das im Aspirator angezeigte Volumen nicht auf 0° und 760 mm corrigirt; doch ist dies weniger wichtig, wenn der Apparat immer an demselben Orte bei ungefähr gleichbleibender Temperatur steht, und es sich nur um vergleichende Betriebscontrolle handelt. Natürlich kann man SO_2 neben SO_3 bestimmen, wenn man einmal die Reich'sche, und gleichzeitig oder gleich darauf die eben beschriebene Probe macht.

Es muß übrigens darauf aufmerksam gemacht werden, daß schon früher Vorschläge gemacht worden sind, den bei der Reich'schen Probe gemachten Fehler zu vermeiden. So hat Ferd. Fischer (Dingl. polyt. Journ. 258, 28; vergl. S. 291) vorgeschlagen, die Gesamtsäuren des Röstgases dadurch zu bestimmen, daß man das Gas in einem mit Mineralöl gefüllten Orsat-Apparat auffängt, die Säuren durch Kalilauge absorbiert und die Volumenverminderung beobachtet. A. Frank (Papierzeitung 1887, Nr. 60) wendet zuerst die Reich'sche Probe an und titriert dann die Flüssigkeit mit einem Zehntel-Normalnatron aus; der Betrag des letzteren, welcher über die verwendete Sodmenge hinaus gebraucht wird, zeigt die Menge des neben SO_2 vorhandenen SO_3 an.

Bestimmung des Sauerstoffs in Röst- und Kammergasen.

Diese Bestimmung wird zwar nur ausnahmsweise, neuerdings häufiger als früher, in Röstgasen gemacht, aber um so häufiger in dem aus dem Bleihammer-System austretenden Gase, und sie soll des Zusammenhanges wegen gleich hier beschrieben werden. Natürlich muß ein in Fabriken regelmäßig anzuwendendes Verfahren leicht, in kurzer Zeit und mit wenigen Apparaten auszuführen sein.

Von den früher angewendeten Absorptionsmitteln für Sauerstoff sind mehrere so gut wie ganz außer Gebrauch gekommen, wie Stidoxyd, das zuerst von Priestley, dann noch von Scheurer-Kestner (Compt. rend. 68, 608), übrigens neuerdings auch von Wanklyn verwendet wurde, aber ganz unzuverlässig ist (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 78); Eisenoxydulhydrat (Wogt, Dingl. polyt. Journ. 210, 103) u. a. m., ammoniakalisches oder salzsaures Kupferchlorür sind ganz gut anwendbar, aber doch nicht so günstig wie Pyrogallol und Phosphor, zwischen welchen beiden die Wahl nur schwanken kann.

Das gewöhnliche Absorptionsmittel für Sauerstoff ist die alkalische Lösung von Pyrogallussäure, welche schon 1820 von Chevreul dazu vorgeschlagen, aber erst beinahe 20 Jahre später von Liebig praktisch angewendet worden ist. Zwar hat Calvert behauptet (Proceedings Manchester Lit. and Phil. Society 1863, p. 184), daß bei der Einwirkung von Kaliumpyrogallol auf Sauerstoff Kohlenoxyd entstehe, also dieses Reagens kein zuverlässiges sei; aber er experimentierte mit reinem Sauerstoff, während Poleck gefunden hat (Ztschr. f. analyt. Chem. 1869, S. 451), daß eine CO -Bildung bei Gasgemischen mit circa 20 Volumprocenten Sauerstoff nicht eintritt. Man kann diese Methode mit der Winkler'schen Gasbürette oder dem Orsat'schen Apparate ausführen, oder auch mit dem von Max Liebig construirten Apparate (Dingl. polyt. Journ. 207, S. 37; Wagner's Jahresber. f. 1873, 19, 239), welcher ein außerordentlich rasches Arbeiten (eine Bestimmung in drei Minuten) ermöglicht. Der Apparat (welcher von Dr. Geißler in Bonn angefertigt wird) läßt sich bei Anwendung anderer Absorptionsmittel auch für andere Gase benutzen, z. B. mit Kalilauge gefüllt für Kohlensäure. Er arbeitet schneller, als die Winkler'sche Gasbürette, erlaubt aber nicht, wie diese, eine vollständige Analyse eines Gases mit derselben Probe anzustellen. Für diesen Zweck hat allerdings Liebig einen

zweiten Apparat erdacht, in Bezug auf welchen jedoch auf die Quelle (Dingl. polyt. Journ. 207, 44) verwiesen werden muß.

Es ist öfters vorgeschlagen worden, das Gas von etwa vorhandener schwefeliger Säure oder Dryden des Stickstoffs, welche (außer N_2O) ebenfalls von dem alkalischen Pyrogallol absorbiert werden würden, durch längeres Zusammenbringen mit einer Lösung von Kaliumbichromat über Quecksilber, oder wenigstens durch Behandlung mit Wasser zu reinigen; aber der durch diese sauren Gase verursachte Fehler ist bei der Untersuchung der das Bleikammersystem verlassenden Gase zu gering, als daß es für den Fabrikgebrauch irgend nöthig wäre, ihn zu berücksichtigen (vergl. Bode, Dingl. polyt. Journ. 208, 222).

Man stellt das Reagens gewöhnlich durch Auflösung von 25 g Kalihydrat und 10 g Pyrogallol in 400 ccm Wasser her. Ein Uebelstand desselben ist der, daß die Lösung sich allmählich verdickt und lange vorher unbrauchbar wird, ehe alles Pyrogallol wirklich verbraucht ist; es wird dadurch etwas unbequem und kostspielig.

Phosphor, eines der ältesten Absorptionsmittel für Sauerstoff, ist wieder sehr allgemein in Gebrauch gekommen, seitdem die Art seiner Anwendung gehörig studirt worden ist, und seitdem er auch im Handel in sehr dünnen Stangen erhältlich ist, welche eine große Absorptionsoberfläche bieten. Natürlich muß man ihn mit Wasser bedeckt halten und nur bei der Arbeit selbst dem zu analysirenden Gase aussetzen. Er wirkt nur bei Temperaturen von 16° an, am besten etwas darüber. Diese Bedingung muß durchaus erfüllt werden, was aber auch im Winter leicht möglich ist, wenn man den Apparat an einem warmen Orte (bei den Kammern) aufbewahrt. Die Wirkung des Phosphors auf Sauerstoff wird allerdings durch Dämpfe von gewissen organischen Substanzen gestört, aber solche kommen im Kammergas nicht vor. Uebrigens werden doch die Gase, sowohl für das Pyrogallol als für den Phosphor, oft durch Waschen mit Kalilauge u. dergl. von Säuren befreit, was man aber meist ohne großen Fehler unterlassen kann. Die Wirkung des Phosphors auf den Sauerstoff giebt sich sofort durch Bildung eines weißen Nebels zu erkennen; man muß einige Minuten warten, bis dieser Nebel verschwunden ist, um sicher zu gehen, daß die Absorption des Sauerstoffs beendigt ist. Ein einmal mit Phosphorstängeln beschickter Apparat reicht für viele Hunderte von Analysen aus; doch sollte der Phosphor durch Umwickelung des Gefäßes mit schwarzem Papier und dergl. vor der Einwirkung des Tageslichtes geschützt werden, weil sonst unwirksamer rother Phosphor entsteht.

Die Anwendung beider Reagentien kann in einem Orsat'schen oder einem Liebig'schen Apparate (S. 302), einer Winkler'schen, Hempel'schen oder Bunte'schen Bürette oder jedem ähnlichen Apparate geschehen; vergl. darüber besonders Cl. Winkler's technisch-chemische Gasanalyse und den Artikel von Max Liebig in Post's chemisch-technischer Analyse, 2. Aufl., I, 700 ff. Von Lindemann ist ein speciell für Phosphor dienlicher Apparat construirt worden.

Sehr anzurathen ist es, statt einzelner Proben des Austrittsgases, oder neben denselben, eine Durchschnittsprobe für einen längeren Zeitraum, z. B. 24 Stunden, in der Art zu sammeln, daß man durch einen großen Aspirator mit sehr geringer Hahnöffnung ein gewisses Quantum, z. B. 50 Liter, während

der 24 Stunden absaugt. Wegen der Langsamkeit des Absaugens wird die in dem Aspirator über dem Wasser stehende Luft sich fast vollständig durchmischen, und man kann dann durch Entnahme einer beliebigen Gasprobe aus dem Aspirator mit ziemlicher Sicherheit auf den Durchschnittsgehalt der Austrittsgase an Sauerstoff schließen. Wir werden diesen Gegenstand im siebenten Capitel bei der Untersuchung der Kammerantrittsgase näher berücksichtigen.

Bestimmung der Oxide und Säuren des Stickstoffs in Gasgemengen.

Das Röstgas kann obige Säuren enthalten, wenn man den Salpeter gleich in oder direct hinter den Kieselöfen zersetzt, wie in England üblich. Man bestimmt jedoch nur selten die Stickstoffoxyde und Säuren im Röstgas, und nicht einmal häufig im Kammergas; man kann sich letzteres ersparen, weil die Farbe des Kammergases auf der einen Seite und die Untersuchung der Tropfsäuren auf der anderen Seite (vergl. siebentes Capitel) genügende Handhaben für die Führung des Processes geben.

Bei guter Betriebsaufsicht werden jedoch die Austrittsgase regelmäßig untersucht, und zwar nicht nur auf ihren Gesamtgehalt an Säuren, sondern auch auf denjenigen an Stickstoffsäuren. Man kann dies nach den 1878 von dem englischen Sodafabrikantenverein niedergelegten Regeln thun, die wir im siebenten Capitel wiedergeben werden. Stickoxyd ist dabei nicht mit eingeschlossen; doch werden wir sehen, daß sich dies leicht mitbestimmen läßt. An dieser Stelle geben wir nur einen kurzen Abriß der von Lunge und Naef in ihren ausführlichen Untersuchungen über den Bleikammerproceß (Chem. Ind. 1884, S. 5) angewendeten Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoffoxyden und Schwefeldioxyd. Man theilt den von den Kammern abzusaugenden Gasstrom durch ein Schenkelrohr in zwei Zweige, welche mit besonderen Reihen von Absorptionsröhren in Verbindung stehen. Ein Zweig geht durch drei U-Röhren mit concentrirter Schwefelsäure, welche N_2O_3 und N_2O_4 zurückhält und ein viertes U-Rohr mit angeäuertem Chamäleon (zur Absorption von NO). Der andere Zweig des Schenkelrohres führt zuerst in ein langes, mit Baumwolle oder Glaswolle gefülltes Rohr, wo mechanisch übergerissene Schwefelsäuretröpfchen zurückgehalten werden, und dann in zwei U-Röhren mit reiner Natronlauge, zur Bestimmung der SO_2 . Am Ende jeder Reihe von U-Röhren befindet sich ein Aspirator, bestehend aus einer Zwanzigliterflasche, eingetheilt in einzelne Liter, verbunden durch einen Bodenhahn oder mit Hahn versehenen Heber mit einer anderen Flasche von gleicher Größe, so daß man die Menge des durch jede der beiden Reihen von Absorptionsapparaten abgesaugten Gases messen kann. Das im Aspirator zurückbleibende Gas wird auf einen Gehalt an Sauerstoff untersucht; Stickstoff ergibt sich aus dem Unterschiede. Das Schwefeldioxyd findet man durch Oxydation der Natronlauge mit Bromwasser und Niederschlagung der Schwefelsäure mit Chlorbarium. In der Schwefelsäure werden Stickstofftrioxyd und Tetroxyd in der im dritten Capitel (S. 163 und 168) beschriebenen Weise bestimmt, indem man sie sowohl

mit Chamäleon titirt, als auch im Nitrometer analysirt. Das mit Chamäleon gefüllte Absorptionsrohr soll das Stickoxyd zurückhalten, welches man dadurch bestimmt, daß man titrirte Ferrosulfatlösung zusetzt und mit Chamäleon zurücktitirt. Für Gase, welche sehr viel SO_2 enthalten, läßt sich diese Methode nicht anwenden; man muß dann darauf Verzicht leisten, das N_2O_3 und N_2O_4 gesondert zu bestimmen, und muß nach den im siebenten Capitel für Analyse der Austrittsgase beschriebenen Methoden arbeiten.

Wir sehen absichtlich davon ab, Methoden zur Bestimmung von Stickoxydul in Gasgemischen zu geben, da alle bisher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden völlig unbrauchbar zur Bestimmung oder auch nur zur Nachweisung der kleinen Mengen von N_2O sind, die im Kammerproceß möglicherweise neben so vielen anderen Gasen vorkommen können.

Sechstes Capitel.

Die Construction der Bleikammern.

Im historischen Theile ist es schon erörtert worden, in welchen Stadien sich die Construction desjenigen Apparates herausgebildet hat, in welchem heutzutage sämmtliche Schwefelsäure des Handels, mit Ausnahme des rauchenden Vitriolöls, erzeugt wird, nämlich der Bleikammer. Es ist dem Leser schon bekannt, daß die Schwefelsäure in der Art gebildet wird, daß der Luftsaurestoff durch Vermittelung von Stickstoffäuren auf die schweflige Säure, mit Einbeziehung der Atome des Wassermoleküls, übertragen wird:



Sämmtliche hier in Betracht kommende Körper, mit Ausnahme des Endproductes, sind entweder gasförmig, oder sie werden, wie das Wasser, im dampfförmigen Zustande angewendet, können also für unsere Zwecke sämmtlich als Gase angesehen werden. Ferner braucht die Reaction eine gewisse Zeit, indem die als Sauerstoffüberträger dienenden Stickstoffoxyde sich oftmals reduciren und wieder oxydiren müssen, und die Gase und Flüssigkeiten nur allmählig in so innige Mischung mit einander gerathen, daß sie wirklich in Reaction treten können. Es muß also ein Raum vorhanden sein, welcher großen Quantitäten von Gas gestattet, längere Zeit darin zu verweilen. Man denke daran, daß nach der oben S. 279 und 285 gegebenen Berechnung für jedes Kilogramm verbrannten Schwefels, wenn es Hochschwefel war, 6199 Liter, und wenn es Schwefelkies war,