universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Neuntes Kapitel. Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in der Bleikammer

urn:nbn:at:at-ubi:2-5160

Neuntes Capitel.

Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in der Bleikammer.

Nachdem an früheren Stellen das Verhalten der schwefligen Säure gegenüber den verschiedenen Stickstoffverbindungen bei Gegenwart von Wasser, Schwefelsäure 2c. auseinandergesetzt, sowie die Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure ausführlich besprochen worden sind, soll jetzt die Erläuterung der Theorien, die man sich über den Bleikammerproceß gemacht hat, folgen.

Wir müssen von vornherein festhalten, daß bei der Verbrennung des Schwefels, sei es Rohschwefel oder Pyritschwefel, wesentlich nur schweflige Säure, SO_2, gebildet wird; die, namentlich beim Pyrit, stets zugleich auftretende Bildung von Schwefelsäureanhydrid oder Hydrat kommt als Nebenreaction hier nicht in Betracht, und entzieht uns nicht der Nothwendigkeit, die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer zu erklären. Daß diese nicht durch den Luft-Sauerstoff direct in irgend erheblichem Maße geschehe, steht von vornherein fest. Ebenso fest steht es aber auch, daß der Sauerstoff des in den Proceß eingeführten Salpeters lange nicht zureicht, um die Oxydation zu erklären, denn die schweflige Säure aus 100 Schwefel braucht noch 50 Sauerstoff, um sich zu Schwefelsäure zu oxydiren, was 88,5 Thln. Salpeter entsprechen würde, selbst wenn dieser bis zu Stickstoff reducirt würde. Bekanntlich braucht man aber unter günstigen Umständen nur $^1/_{30}$ bis $^1/_{25}$ obiger Quantität Salpeter, und dieses muß nun erklärt werden.

Die erste Theorie über diesen Gegenstand ist schon 1806 von Clément und Désormes aufgestellt worden (Annales de chimie **59**, 329) und man muß sagen, daß sie die meisten wichtigen Thatsachen schon durch eine Theorie verknüpften, welche auch mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse nicht veraltet ist, sondern nur der Erweiterung bedurft hat. Sie hatten das Verhalten von schwefliger Säure zu einem Gemische von Stickoxyd und atmosphärischer Luft studirt, und sie bewiesen, daß selbst bei dem damals üblichen rohen Verfahren (ein Gemenge von Schwefel, Salpeter und feuchtem Thon wurde in einem Verbrennungsofen erhitzt und das gasförmige Product in die Bleikammer geleitet) an die schweflige Säure bedeutend mehr Sauerstoff übertragen wurde, als der Salpeter enthält. Sie erklärten diese Thatsache schon im Wesentlichen, wie dies heute geschieht, nämlich dadurch, daß aus dem durch atmosphärischen Sauerstoff

oxydirten Salpetergase und aus schwefliger Säure Schwefelsäure entsteht, unter Rückbildung von Salpetergas. Die Salpetersäure ist nur das Werkzeug zur vollkommenen Oxydation des Schwefels, welches bei Verrichtung seiner Function nicht selbst zu Grunde geht, denn seine „Basis", das „Salpetergas", nimmt Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, um ihn der schwefligen Säure in einem ihr zusagenden Zustande darzubieten, bleibt aber am Ende des Schwefelsäurebildungsprocesses wieder im ursprünglichen Zustande. Die Gegenwart des Wassers sei erforderlich, einmal um die Reactionstemperatur hinreichend niedrig zu halten und zweitens, um die entstehende Schwefelsäure zu verdichten. Sie beobachteten bei dem Processe auch die Bildung weißer sternförmiger Krystalle, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, unter starker Erhitzung Salpetergas ausgeben, und sie vermutheten schon, daß diese eine wesentliche Rolle in dem Säurebildungsprocesse spielen möchten.

H. Davy zeigte 1812, daß zur Bildung von Schwefelsäure die Gegenwart von Wasser unbedingt nöthig ist (Berzelius' Lehrbuch **1**, 471); trocken reagiren die Gase nicht auf einander; aber eine geringe Menge von Wasser, zu dem Gemische von schwefliger Säure und Stickstofftrioxyd gebracht, veranlaßt die Bildung der von Clément und Désormes beobachteten Krystalle. Davy betrachtete demnach diesen Körper als ein für die Schwefelsäurebildung nöthiges Zwischenglied; nach unseren heutigen Formeln würden wir dies so ausdrücken:

$$\begin{aligned}
&\text{I. } 2\,SO_2 + 3\,NO_2 + H_2O &&= 2\,SO_2(OH)(ONO) + NO;\\
&\text{II. } 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O &&= 2\,SO_2(OH)_2 + NO_2 + NO;\\
&\text{III. } 2\,NO + 2\,O &&= 2\,NO_2.
\end{aligned}$$

Man fängt also mit $3\,NO_2$ an und erhält in der Gleichung II davon ein NO_2, in der Gleichung III die beiden anderen NO_2 wieder zurück, um den Proceß von Neuem zu beginnen.

Diese Ansicht ist von vielen Chemikern, u. A. La Prevostaye (Ann. de chim. et de phys. **73**, 326) angenommen worden; auch Gmelin (in seinem Handbuch, 5. Aufl., **1**, 875) adoptirt sie; es heißt dort: „In allen diesen Fällen mengen sich in der Kammer schwefligsaures Gas, Untersalpetersäuredampf, welcher aus dem Stickoxydgase und dem Sauerstoff der Luft entsteht, und Wasserdampf, welcher hineingeleitet wird. Es entsteht eine krystallische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit Vitriolöl, welche sich in dicken weißen Nebeln auf den Boden des Bleihauses senkt und sich in dem daselbst befindlichen Wasser unter Entwickelung von Stickoxydgas zu verdünnter Schwefelsäure löst. Das hierbei entwickelte Stickoxydgas bildet mit dem übrigen Sauerstoff der Luft von Neuem Untersalpetersäuredampf, welcher eine neue Menge schwefligsaures Gas zu der krystallischen Verbindung verdichtet u. s. f."

Eine anscheinend einfachere Erklärung des Bleikammerprocesses wurde von Berzelius gegeben (Lehrb. der Chemie, übers. von Wöhler, 4. Aufl. 1835, **2**, 12). Er hielt die Bildung von Kammerkrystallen nicht für einen nothwendigen Zwischenproceß, sondern nur für einen Ausnahmsfall, welcher an einigen Orten der Kammer, wo es an Dampf mangele, eintreten könne. Der eigentliche Proceß besteht nach ihm aus der Uebertragung von Sauerstoff von

der „salpetrigen Säure“ auf Schwefeldioxyd (und Wasser), wobei Schwefelsäure und Stickoxyd gebildet werden; aus dem letzteren wird durch Sauerstoff wieder „salpetrige Säure“ regenerirt. Wir würden daher nach unserer jetzigen Ausdrucksweise den Proceß durch folgende Gleichungen darstellen müssen:

$$1)\quad SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO;$$
$$2)\quad 2NO + O = N_2O_3.$$

Ich habe aber gezeigt (Berl. Ber. 1888, S. 3225), daß Berzelius, wie es zu seiner Zeit kaum anders sein konnte, keine scharfe Unterscheidung zwischen N_2O_3 und N_2O_4 machte, und augenscheinlich unter „salpetriger Säure“ oft N_2O_4 versteht. Es ist auch eine wichtige Thatsache, daß er in seinem Jahresbericht für 1844 (S. 62), zu einer Zeit, wo der Unterschied zwischen N_2O_3 und N_2O_4 klarer geworden war, ausdrücklich angiebt, daß N_2O_4 gebildet wird, wenn NO mit genügender Menge von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zusammentrifft, während bei Ueberschuß von NO, d. h. bei Mangel an Sauerstoff, N_2O_3 gebildet wird, gemischt mit N_2O_4. In der That haben die meisten späteren Autoren nicht Salpetrigsäureanhydrid, sondern Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) bei der Erklärung des Kammerprocesses benutzt, indem sie von der unbezweifelbaren Thatsache ausgingen, daß bei den gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen Stickoxyd mit Ueberschuß von Sauerstoff fast ausschließlich, wenn nicht wirklich ganz allein Stickstoffperoxyd bildet, und indem sie stillschweigend annahmen, ohne daß jedoch ein Beweis dafür auch nur je versucht worden wäre, daß Stickstoffperoxyd das in den Kammern vorwiegende Oxyd des Stickstoffs sei. Dabei übersahen sie auch, daß das oben erwähnte Laboratoriumsergebniß in der Bleikammer durch die Gegenwart anderer Substanzen seine Giltigkeit verliert. So kam es, daß folgende Gleichungen sehr allgemein als Erklärung des Kammerprocesses angesehen wurden:

$$3)\quad SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO;$$
$$4)\quad NO + O = NO_2\ ^{1)}.$$

Die große Einfachheit dieser Erklärung schien sie empfehlenswerth zu machen; aber man übersah dabei, daß in der Natur die einfachsten Erklärungen sehr häufig nicht die Wahrheit ausdrücken.

Selbst lange nach Berzelius machte man keine scharfe Unterscheidung zwischen den Gleichungen 1) + 2) und 3) + 4); vermuthlich nahmen die meisten Chemiker stillschweigend an, und manche sprachen es bestimmt aus, daß die Bleikammern ein Gemisch von N_2O_3 und N_2O_4 enthielten, welche beide als Sauerstoffüberträger auf SO_2 dienten; dies wurde gewöhnlich als die „Theorie von Berzelius“ bezeichnet, welche wirklich von vielen Chemikern angenommen wurde.

Längere Zeit machte ihr eine andere Erklärung, die von Peligot 1844 gegebene (Annales de chimie et de physique [3] **12**, 263), den Rang streitig und wurde speciell in Frankreich bis auf die neueste Zeit als die richtige an-

[1]) Hier, wie auch sonst, brauchen wir die Formel NO_2 oder N_2O_4 je nach Bequemlichkeit, da beide Formeln berechtigt sind.

genommen; noch Kolb (Études sur la fabrication de l'acide sulfurique, Lille 1865, p. 22) stimmte ihr bei; ebenso Pelouze und Frémy, Traité de chimie, 2. Aufl., **1**, 398 ff.

Peligot leugnete zwar ebenso, wie Berzelius, daß die Kammerkrystalle einen wesentlichen Antheil an der Schwefelsäurebildung hätten oder überhaupt bei regelmäßigem Verlaufe des Processes auftreten, sei es in fester Form oder in Lösung. Aber nach ihm findet die Oxydation der schwefligen Säure in der Bleikammer ausschließlich durch die Salpetersäure, nicht durch die niedrigeren Stickstoffoxyde statt. Das hinzugefügte Wasser habe wesentlich den Zweck, die aus Stickoxyd und Sauerstoff der Luft gebildete Untersalpetersäure, oder auch etwa entstandene salpetrige Säure, in Stickoxyd und Salpetersäurehydrat zu zersetzen, und auf diesem Wege das allein hier wirksame oxydirende Agens, die Salpetersäure, zu regeneriren. In wässeriger Lösung existire die salpetrige Säure überhaupt nicht; aus dem Gemenge von Stickoxyd und atmosphärischer Luft bilde sich ebenfalls nicht salpetrige Säure, N_2O_3, sondern nur Untersalpetersäure (NO_2 oder N_2O_4). Das eben Gesagte wird durch folgende (in die neuere Schreibweise übersetzte) Formeln klarer gemacht werden:

$$\begin{aligned}
&\text{I. } SO_2 + 2NO_2.OH &&= SO_2(OH)_2 + N_2O_4;\\
&\text{II. } 2N_2O_4 + H_2O &&= N_2O_3 + 2NO_2.OH;\\
&\text{III. } 3N_2O_3 + H_2O &&= 4NO + 2NO_2.OH;\\
&\text{IV. } 2NO + 2O &&= N_2O_4.
\end{aligned}$$

Die Versuche, auf welche Peligot seine Formeln stützte, bewiesen allerdings, daß concentrirte Salpetersäure die schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, unter Bildung von Untersalpetersäure; auf verdünnte Salpetersäure wirkt die schweflige Säure schwieriger, erst in der Wärme, unter Bildung von Stickoxyd. Aus Peligot's Versuchen geht aber, wie Weber hervorhebt, nicht hervor, daß eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner eigenen Erklärung des Processes in den Bleikammern vorhanden sein müßte, bei der Temperatur dieser Räume durch die schweflige Säure auch thatsächlich zersetzt wird. Im Gegentheil, nach Weber's Wahrnehmung wird Salpetersäure von 2 Proc. Gehalt durch schweflige Säure in der Kälte gar nicht verändert; erst bei 80° ist eine Einwirkung auf dieselbe wahrnehmbar, also bei einer Temperatur, welche in den Bleikammern bei normalem Betriebe auch nicht annähernd erreicht wird.

Die Untersuchungen von R. Weber 1866 und 1867 (Pogg. Ann. **127**, 543 und **130**, 329) haben nun die völlige Unhaltbarkeit der von Peligot aufgestellten Theorien in allen Punkten erwiesen und über den Proceß in der Bleikammer viel mehr Licht verbreitet. Seine Ausführungen sind in abgekürzter Form folgende[1]). In der Schwefelsäurekammer verwendet man auf 100 Schwefel 220 Wasser und 6 bis höchstens 8 Natronsalpeter. Nach den Peligot'schen Gleichungen ergiebt sich dann, daß die Flüssigkeit am Boden der Kammer nur 2 bis 2,3 Proc. N_2O_5 enthalten könnte, sogar ohne Berücksichtigung davon, daß nach Peligot ein Drittel

[1]) Ein Theil der Arbeiten von Weber und von Winkler (s. u.) ist schon im dritten Capitel (S. 133 ff.) angeführt worden.

des Stickstoffs als NO in die Kammerluft geht: $3 N_2O_4 = 2 N_2O_5 + 2 NO$ (eigentlich könnte also nur 1,6 bis 1,8 Proc. N_2O_5 in der Kammersäure sein). Der directe Versuch erwies aber, daß beim Einleiten von SO_2 in Salpetersäure von noch höherem Gehalt, nämlich 3 Proc. N_2O_5, bei gewöhnlicher Temperatur nach einer halben Stunde gar keine, und bei 40° (ähnlich der Kammertemperatur) nur eine höchst geringe Schwefelsäurebildung eintritt, während doch schon in dem bekannten Vorlesungsversuche in dem Glaskolben eine solche aus SO_2, NO, atmosphärischer Luft und Wasser leicht und sofort stattfindet, und auch die Bleikammern diese Säure so rasch erzeugen, daß gar nicht daran zu denken ist, dieses auf den höchst trägen Proceß, wie er mit Salpetersäure stattfindet, zurückzuführen. Ferner bewies Weber, daß Peligot's Ansicht unrichtig sei, wonach die Untersalpetersäure mit Wasser sich nur zu Stickoxyd und Salpetersäure zersetze, und salpetrige Säure bei einem Ueberschusse von Wasser nicht bestehen könne; Wasser, welches Untersalpetersäuredämpfe verschluckt hat, scheidet aus Jodkalium das Jod aus, selbst wenn es bis zum anfangenden Sieden erhitzt ist, muß also salpetrige Säure enthalten, denn reine Salpetersäure oder Stickoxyd verändern das Jodkalium nicht. Ferner, während verdünnte Salpetersäure auf schwefligsaures Gas bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht wirkt, geschieht dies sofort sehr stark mit Wasser, welches Untersalpetersäuredampf verschluckt hat, oder wenn man der, vorher unwirksamen, verdünnten Salpetersäure solches Wasser zusetzt, oder einfacher, wenn man statt reiner Salpetersäure eine mit Wasser stark verdünnte rauchende Salpetersäure angewendet hat. Demnach bewirkt die bei der Berührung von Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte salpetrige Säure die Oxydation der schwefligen Säure wesentlich leichter als die Salpetersäure; die salpetrige Säure ist daher unzweifelhaft das zuerst wirksame Agens, wenn bei der Schwefelsäurebildung feuchte Luft mit schwefliger Säure und Untersalpetersäure zusammentrifft. Die bei der Zersetzung der Untersalpetersäure mit Wasser erzeugte Salpetersäure dagegen bleibt, wenn viel Wasser zugegen ist, durch schweflige Säure unzersetzt. Unter gewissen Umständen kann jedoch, wie unten erhellen wird, auch die Salpetersäure zersetzt werden.

In der Bleikammer kommt nun noch das Verhalten der N_2O_4 und N_2O_3 zu Schwefelsäuren von verschiedener Verdünnung in Betracht, weil jene Gase mit solcher Säure sowohl in Tröpfchenform in der Kammerluft, als auch angesammelt am Boden zusammentreffen. Je nach ihrem Verdünnungsgrade enthalten diese Schwefelsäuren Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle), freie N_2O_4 oder N_2O_3 und selbst HNO_3, wie früher ausführlich erörtert worden ist (S. 137); aber alle diese Flüssigkeiten, wenn ihre Dichte nicht erheblich höher als die der gewöhnlichen Kammersäure ist, werden durch schweflige Säure rasch zersetzt, indem Schwefelsäure gebildet wird.

Eine Zersetzung der absorbirten Dämpfe durch Wasser, behufs Bildung von Salpetersäure, ist also nicht nöthig und nicht wahrscheinlich; das Wasser dient jedoch zur Hydratbildung, und kann darum nur bei seiner Gegenwart die N_2O_3 die SO_2 leicht oxydiren.

Für die Praxis ist dabei von Wichtigkeit, daß die verdünnteren, salpetrige Säure haltigen Gemische sich leichter mit schwefliger Säure zersetzen, als die concentrirteren. Wenn die salpetrige Säure in Schwefelsäurehydrat (oder englischer Schwefelsäure) gelöst ist, so wirkt die schweflige Säure darauf nicht oder doch sehr unvollständig ein.

Wenn nun Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationen gemischt wird, so zeigt es sich, daß in einem Gemische aus reiner Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. mit Schwefelsäure von 1,35 specif. Gew. zwar nicht in der Kälte, aber beim Erwärmen bei Einwirkung von schwefliger Säure die Salpetersäure rasch unter Entbinden von Stickoxyd zersetzt wird; bei stärkeren Säuren (von 1,38 specif. Gew. an) findet die Zersetzung schon in der Kälte statt, und in allen Fällen enthält dann die Flüssigkeit salpetrige Säure. Es wird augenscheinlich durch die schweflige Säure in jenen Gemischen zunächst salpetrige Säure erzeugt (erwiesen durch die Färbung und die Einwirkung auf Jodkalium) und im zweiten Stadium giebt die salpetrige Säure Sauerstoff direct an die schweflige Säure ab, ohne sich vorher wieder, nach Peligot, in Salpetersäure und Stickoxyd rückbilden zu müssen, was ganz widersinnig wäre. Selbst verdünnte Salpetersäure kann allerdings auch für den Kammerproceß nützlich werden, wenn sie mit mäßig starker Schwefelsäure zusammentrifft, welche ihr das Wasser entzieht, und sie wird dann, im concentrirten Zustande, von schwefliger Säure leicht angegriffen; dies findet eben in der Kammer statt.

Daß Peligot's Ansicht falsch sei, wonach aus Stickoxyd und atmosphärischem Sauerstoff in der Bleikammer keine salpetrige Säure, sondern nur Untersalpetersäure entstehe, hat schon Berzelius widerlegt (Jahresber. 25, 65), indem nach eudiometrischen Versuchen mit Stickoxyd und Sauerstoff, je nach dem Ueberschusse des einen oder des anderen Gases, mehr oder weniger Condensation eintritt, und sicher immer salpetrige Säure gebildet wird, selbst bei Sauerstoffüberschuß.

Nach obiger Beweisführung kann auch das Wasser nicht die Rolle spielen, welche ihm Peligot's Theorie als hauptsächliche zutheilt, daß es nämlich als Zersetzungsmittel für Untersalpetersäure und salpetrige Säure diene und Salpetersäure schaffe. Das Wasser wirkt jedenfalls vor Allem, weil es die Bildung von eigentlicher Schwefelsäure (SO_4H_2, Schwefelsäurehydrat) ermöglicht; bei den neueren Anschauungen über das Wasser der Säuren ist dies ganz selbstverständlich, und ist es deshalb unnöthig, die vielen Versuche und Beweisgründe Weber's dafür beizubringen, daß erst das Wasser die schweflige Säure zur Oxydation disponirt. Man muß übrigens gleich hinzufügen, daß es nicht genügt, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist, um das eigentliche Schwefelsäurehydrat zu bilden (SO_4H_2), schon darum, weil dieses die Salpetergase als Nitrosylschwefelsäure auflösen und dem Kammerprocesse entziehen würde; man muß wenigstens so viel Wasser anwenden, daß eine Säure von nicht mehr als 1,53 bis höchstens 1,615 specif. Gew. entsteht, wobei die Nitrosylschwefelsäure zersetzt wird; nur dann geht der Kammerproceß regelmäßig von statten.

Nach Weber's Ansicht findet demnach folgender Vorgang in der Bleikammer statt. Die schweflige Säure wird darin oxydirt hauptsächlich durch den Sauerstoff der salpetrigen Säure, welche sich dabei in Stickoxyd verwandelt; sie

thut dies aber erst, wenn sie in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst ist, und eine solche wässerige Lösung entsteht entweder direct aus freier salpetriger Säure (N_2O_3) oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure. Im letzteren Falle entsteht daneben noch Salpetersäure; diese wird aber nur durch Vermittelung der schon gebildeten Schwefelsäure zerlegt. Die Rolle des Wassers ist eben erst erläutert worden.

Mit Weber's Ansichten kommen diejenigen von Cl. Winkler (Untersuchungen ꝛc., S. 20) fast gleichzeitig veröffentlichten in den wesentlichsten Punkten, aber nicht in allen Einzelheiten überein. Auch nach Winkler oxydirt die salpetrige Säure schweflige Säure, aber nach ihm spielt die Untersalpetersäure eine größere Rolle, als Weber ihr zutheilt. Diese letztere soll nämlich vorwiegend durch Einwirkung der Luft auf das Stickoxyd entstehen, und dann mit schwefliger Säure unter Einfluß des Wasserdampfes zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten, welche sich in Form der bekannten weißen Nebel zu Boden senkt, hier mit der dünnen heißen Kammersäure in Berührung kommt und sich in derselben auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydirt, sich dabei in Stickoxyd verwandelnd, das den Kreislauf aufs Neue beginnt.

Der Umstand, daß Weber mehr die salpetrige Säure, Winkler mehr die Untersalpetersäure (Stickstoffperoxyd) als die beim Kammerprocesse thätigen Verbindungen ansieht, bildet keine sehr wesentliche Verschiedenheit in ihren Theorien, da keiner von beiden daran denkt, daß eines jener Oxyde unter Ausschluß des anderen gebildet werde. Eine erheblichere Verschiedenheit ist die, daß Weber gleich Berzelius die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure nicht als wesentlich für den Proceß ansieht, während Winkler dies thut und damit auf die Theorie von Davy zurückkommt, die er nur im Lichte der neueren Kenntnisse und besonders in dem seiner eigenen Forschungen erweitert. Winkler's Ansichten sind mit den neuesten Theorien über den Kammerproceß fast in allen Stücken vereinbar, und haben nur in zwei Punkten modificirt werden müssen, nämlich darin, daß N_2O_4 durch N_2O_3 ersetzt wird und daß der Bildung und Wiederoxydation des Stickoxyds nur die Rolle einer Nebenreaction zugesprochen werden kann, wie wir sehen werden.

Man hat den bisher angeführten Theorien vorgeworfen, daß es schwierig sei, eine gleichzeitige Oxydation von Stickoxyd und Reduction höherer Oxyde zu NO anzunehmen. Aber dieser Einwurf hat keine Berechtigung, und würde ebenso sehr bei jeder anderen Erklärung für den Kammerproceß oder irgend einen anderen Proceß, bei dem ein Zwischenkörper oder Ueberträger in Frage kommt, gemacht werden müssen. Wenn auch beide Processe unbedingt zu gleicher Zeit stattfinden müssen, so kann dies doch in derselben Kammer unter verschiedenen Bedingungen geschehen; indem an einem bestimmten Punkte Salpetergase zu Stickoxyd reducirt werden, verschwindet die schweflige Säure an diesem Punkte, und kann der überall vorhandene Luftsauerstoff das Stickoxyd wieder oxydiren, worauf dann durch Strömung, Diffusion ꝛc. neue schweflige Säure dazu kommt und der Proceß von Neuem angeht. Es kommt jedenfalls auch das Gesetz der Massenwirkungen ins Spiel, welches ja sogar qualitativ umgekehrte Reactionen

zwischen denselben Substanzen, bei veränderten relativen Quantitäten derselben, verursachen kann, wie z. B. die Reduction des Eisenoxyds mit Wasserbildung in einer Wasserstoffatmosphäre, und die Oxydation des Eisens in einer Wasserdampfatmosphäre. So mögen auch an verschiedenen Stellen der Kammer die quantitativen Bedingungen verschieden sein, um beide Reactionen, die Oxydation und die Reduction der Stickstoffverbindungen, eintreten zu lassen; vergl. hierüber S. 147.

Als im Jahre 1878 die erste Ausgabe dieses Buches geschrieben wurde, war die Sache noch nicht wesentlich über die Arbeiten von Weber und Winkler hinaus fortgeschritten, welche beide auf Laboratoriumsversuchen, nicht auf Untersuchungen an wirklich arbeitenden Kammersystemen fußten. Man kannte nicht einmal die Zusammensetzung der Gase für normalen oder unregelmäßigen Kammerbetrieb. Die Farbe der Gase schloß die Annahme aus, daß Stickoxyd das vorherrschende Oxyd des Stickstoffs sei, außer etwa im vorderen Theile des Systems; auch wußte man, daß Salpetersäure nicht regelmäßig, sondern nur unter abnormen Umständen auftritt. Aber man konnte noch immer nicht sagen, ob N_2O_3 oder N_2O_4 der vorherrschende Bestandtheil der „Salpetergase" in der Bleikammer sei, und man wußte nicht, welches von diesen der wirkliche Sauerstoffüberträger sei. Ich für meinen Theil glaubte allerdings damals Grund zu der Ansicht zu haben, daß in einer normal arbeitenden Kammer, also wo weder zu wenig noch zu viel Sauerstoff vorhanden ist, die salpetrige Säure bei Weitem vor der Untersalpetersäure vorwiege. Ich schloß dies daraus, daß nach Winkler's und meinen eigenen Versuchen bei Gegenwart von nicht zu verdünnter Schwefelsäure (die doch als feiner Regen überall in der Kammer vorhanden ist) sich das Stickoxyd selbst bei einem Ueberschusse von Sauerstoff nur bis zu N_2O_3 oxydirt; ferner daraus, daß die von mir analysirten Fabriknitrosen sämmtlich höchstens Spuren von höheren Stickstoffverbindungen als N_2O_3 (d. h. eigentlicher Nitrosylschwefelsäure) zeigten, während doch z. B. bei der Absorption von aus Bleinitrat entwickelter wirklicher Untersalpetersäure durch Schwefelsäure ganz normal ein Gemenge von gleichen Theilen N_2O_3 und HNO_3 gefunden wurde. Die abweichenden analytischen Resultate mehrerer Chemiker bezüglich ihrer Fabriknitrosen (Kolb, Winkler, Hurter) ließen sich zum Theil auf die damals noch unsicheren analytischen Methoden, zum Theil auf unregelmäßige Arbeit, wobei in der letzten Kammer fast gar keine Schwefelsäure gebildet wird, zurückführen; es fehlt dann die oben erwähnte Bedingung und kann jetzt zunächst N_2O_4 und dann durch Berührung mit Wasser auch NO_3H entstehen. Sollte freilich der freie Sauerstoff aufgebraucht sein, so wird sofort, bei Ueberschuß von schwefliger Säure, diese letztere das N_2O_3 und N_2O_4 zunächst zu NO reduciren, und die Kammer wird farblos werden. Dasselbe wird eintreten, wenn zu viel Luft eindringt, weil dann die Gase zu sehr verdünnt werden. Wenn es an schwefliger Säure fehlt (ein Fall, der bei normalem Betriebe nicht eintreten soll), so wird viel Salpetergas durch den überschüssigen Sauerstoff in N_2O_4 umgewandelt werden und dieses mit dem Wasser zu N_2O_3 und $NO_2.OH$ zerfallen.

Eine sichere Grundlage für eine richtige Theorie des Bleikammerprocesses konnte nur durch Erforschung des Fabrikationsprocesses in allen seinen Stadien,

sowohl bei normalem als bei unregelmäßigem Betriebe, vermittelst ausgedehnter Reihen von Gasanalysen und anderweitigen Beobachtungen gewonnen werden. Die erste und bisher in verschiedenen Beziehungen einzige vollständige Untersuchung der Art ist die von mir in Gemeinschaft mit Naef in der Fabrik der Gebrüder Schnorf zu Uetikon am Zürichsee gemachte, welche schon öfters erwähnt worden ist (Chem. Ind. 1884, S. 5 bis 19 [1]). Die Ergebnisse dieser Untersuchung, soweit es sich um Thatsachen handelt, sind durch keine anderen, später ausgeführten Arbeiten in Frage gestellt worden; aber die zu jener Zeit von mir selbst und von anderen Chemikern gegebenen Erklärungen derselben haben bedeutende Abänderungen erfahren müssen, besonders in Folge weiterer von mir im Jahre 1885 ausgeführter Experimentaluntersuchungen (Berl. Ber. **18**, 1384; vergl. auch die im dritten Capitel, S. 132 ff. angeführten früheren und späteren Arbeiten). Ich zeigte damals, daß im trockenen Zustande und außerhalb der Wirkungssphäre von Schwefelsäure das Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff fast oder ganz ausschließlich Stickstoffperoxyd, N_2O_4, bildet. Wenn überschüssiges Stickoxyd mit einer unzureichenden Menge von Sauerstoff zusammentrifft, so wird eine erhebliche Menge von N_2O_3 neben N_2O_4 gebildet, und zwar muß dieses N_2O_3 nothwendigerweise im Dampfzustande gewesen sein. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff vollständig in Salpetersäure über. Verdünnte Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,405 wirkte im Ganzen wie Wasser, aber ein wenig salpetrige Säure entstand doch, nämlich so viel, als eine beständige Lösung in solch verdünnter Säure bilden kann (Nitrosylschwefelsäure kann bei dieser Verdünnung nicht bestehen). Vielleicht die wichtigste von mir damals gemachte Beobachtung, zusammengehalten mit den früheren, war folgende: Wenn in concentrirte Schwefelsäure bei Gegenwart von sehr viel überschüssigem Sauerstoff langsam (Blase für Blase) Stickoxyd eingeleitet wird, so werden nur die in unmittelbarer Berührung mit der Schwefelsäure stehenden Theile des Stickoxyds, und zwar nur soweit sich Nitrosylschwefelsäure bilden kann, nicht über N_2O_3 hinaus oxydirt (wie Winkler und ich früher gefunden hatten); aber alle Gasmolecüle, welche außerhalb, wenn auch unmittelbar über der Säure erst mit Sauerstoff zusammentreffen, verhalten sich wie trockenes Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff, d. h. sie bilden N_2O_4. Diese letzte Bemerkung machte es unmöglich, zu behaupten, wie dies noch in der ersten Ausgabe dieses Buches und in einigen meiner späteren Abhandlungen geschehen ist, daß man den

---

[1]) Seitdem sind noch zwei ähnliche, aber nicht ganz so vollständige Untersuchungen an Kammersystemen gemacht worden, nämlich eine solche zu Freiberg von Hübner, worüber Schertel berichtet hat (Fischer's Jahresber. 1890, S. 452), und eine andere zu Hamburg von Retter (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 4). Diese sehr interessanten Untersuchungen, auf welche an verschiedenen Stellen dieses Buches schon hingewiesen worden ist, sind ganz nach Analogie des von mir mit Naef eingeschlagenen Ganges angestellt worden, und haben den unserigen durchaus ähnliche Ergebnisse gehabt, so daß es wohl angeht, den sich dafür interessirenden Leser auf ihr Studium an den angegebenen Orten zu verweisen; einen kurzen Auszug aus denselben zu machen, geht nicht gut an, und ausführlichere Mittheilungen daraus würden einen unverhältnißmäßigen Raum beanspruchen.

Grund, warum NO und O innerhalb der Bleikammern nicht N_2O_4, sondern nur N_2O_3 bilden, in dem überall herum schwebenden Nebel von Schwefelsäure suchen müsse; denn die flüssigen Schwefelsäuretheilchen, welche den Nebel bilden, befinden sich noch immer in sehr großen Abständen von einander im Verhältniß zu den vorhandenen Molekeln von NO und O, und wo immer die letzteren anders als in unmittelbarer Berührung mit der Säure auf einander wirken, werden sie nicht N_2O_3, sondern N_2O_4 geben. Daher kann keine Theorie des Bleikammerprocesses richtig sein, welche die Reduction der Salpetergase zu NO als nothwendiges Stadium hinstellt, denn dies würde jedenfalls zur Bildung von N_2O_4 und später von HNO_3 führen, welche beide bei regelmäßigem Kammerbetriebe nicht auftreten.

Allerdings behauptet Raschig (Liebig's Ann. **248**, 135), daß Stickoxyd selbst in Gegenwart eines großen Ueberschusses von Sauerstoff sich nicht in N_2O_4, sondern nur in N_2O_3 verwandle, wenn der Sauerstoff mit Stickstoff (zu atmosphärischer Luft) verdünnt sei. Aber diese, ohnehin den Angaben aller übrigen Chemiker widersprechende Behauptung ist von mir (Berl. Ber. 1888, S. 3234) vollständig widerlegt worden, indem ich zeigte, daß Raschig's Versuche unrichtig angestellt waren, und daß bei richtigen Versuchen Stickoxyd und Luft größtentheils N_2O_4 bilden.

Raschig's eigene Theorie des Kammerprocesses (Ann. d. Chem. **241**, 242) ist sehr sonderbar. Er nimmt als Zwischenglied die vorübergehende Bildung eines Körpers an, den er etwas unpassend „Dihydroxylaminsulfonsäure" nennt, von der Formel $(OH)_2.N.SO_2.OH$, einen Körper, der noch nie von Jemandem gesehen worden ist, und dessen Darstellbarkeit im freien Zustande Raschig selbst bezweifelt. Er nimmt an, daß sich dieser Körper beim Zusammentreffen von salpetriger und schwefliger Säure bilde, daß er aber augenblicklich mit mehr salpetriger Säure in NO, SO_4H_2 und H_2O zerfalle; NO werde dann wieder zu salpetriger Säure oxydirt und das Spiel beginne von Neuem. Seine Gleichungen sind:

a) $N(OH)_3 + H.SO_2.OH = (OH)_2.N.SO_2.OH + H_2O$;

b) $(OH)_2.N.SO_2.OH + N(OH)_3 = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O$;

c) $2NO + O + 3H_2O = 2N(OH)_3$.

Ich habe gezeigt (Berl. Ber. 1888, S. 67 und 3223), daß alle von Raschig für seine Ansichten vorgebrachten Gründe vollkommen unstichhaltig sind, indem sie die Bedingungen des wirklichen Kammerbetriebes und die Arbeiten der früheren Chemiker über denselben Gegenstand ganz außer Acht lassen, und wir können hier keinen Raum zur nochmaligen Widerlegung einer so völlig unhaltbaren Theorie hergeben [1]).

Jede richtige Theorie des Bleikammerprocesses muß gewisse Thatsachen in Berücksichtigung ziehen, nämlich 1. die Thatsache, daß die Kammern anfangs ein Gemisch von NO und N_2O_3, später nur N_2O_3, aber bei normalem Betriebe nie

[1]) Vergl. auch Hamburger in Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 164, der die Sache durchaus richtig auffaßt, während in dem 1892 erschienenen Handbuche der anorganischen Chemie von Dammer die Sachlage in höchst oberflächlicher und den Thatsachen geradezu widersprechender Weise hingestellt wird.

N_2O_4 enthalten (Lunge's und Naef's Beobachtungen in Uetikon); 2. daß NO mit überschüssigem O sich zu N_2O_4 vereinigt, und daß nur dann, wenn NO und O gleichzeitig auch auf genügend concentrirte Schwefelsäure treffen, sie salpetrige Säure, aber nicht freie, sondern als $SO_2(OH)(ONO)$ bilden; auch können NO und O mit H_2O und SO_2 direct zu $SO_2(OH)(ONO)$ zusammentreten. Eine neue Theorie des Kammerprocesses wurde von mir ganz klar, wenn auch in aller Kürze, schon 1885 (Berl. Ber. **18**, 1391) hingestellt, und ist dann 1888 weiter ausgeführt worden (Ebend. **21**, 67 und 3323).

Die Grundidee dieser Theorie hatte ich schon 1885 wie folgt ausgedrückt: „Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist[1]), zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von Neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungirt.“ Später drückte ich dies noch so aus: Die Bildung von Schwefelsäure wird nicht durch die abwechselnde Oxydation von NO zu N_2O_3 oder N_2O_4 und darauf folgende Reduction dieser Körper zu NO, sondern dadurch zu Wege gebracht, daß eine Condensation von salpetriger Säure mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure, und darauf eine Spaltung der letzteren durch Ueberschuß von Wasser eintritt.

Die hier erwähnten Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$1.\quad 2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2(OH)(ONO);$$
$$2.\quad 2\,SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3;$$

oder noch einfacher, wenn man statt Salpetrigsäureanhydrid die salpetrige Säure selbst einführt:

$$1a.\quad SO_2 + NO.OH + O = SO_2(OH)(ONO),$$
$$2a.\quad SO_2(OH)(ONO) + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH.$$

Schon 1885 hob ich hervor, daß diese Reactionen durch locale Umstände in der Bleikammer modificirt würden, was ich dann 1888 weiter ausführte.

Man sieht sofort, daß meine Theorie auf die von Davy 1814 aufgestellte zurückgeht, welche später unter anderen von L. Gmelin und Cl. Winkler aufgenommen worden war. Uns allen ist es gemeinschaftlich, daß wir die Bildung der Nitrosylschwefelsäure (der „Kammerkrystalle“) als ein nothwendiges Zwischenglied in dem Kammerproceß ansehen. Aber meine Theorie vermeidet die Complicirtheit der früheren und deren theilweise Widersprüche mit beobachteten Thatsachen, indem sie die Nothwendigkeit einer Reduction zu NO als eines unentbehrlichen

---

[1]) Vermuthlich großentheils, wenn nicht ganz, in Form von verdünnter Schwefelsäure.

Factors in dem Processe leugnet, aus welcher Reduction die Bildung von N_2O_4 in der Kammer folgen würde. Wir wollen nun die neue Theorie im Einzelnen verfolgen, und auch die Modificationen erwähnen, welche der Vorgang durch locale Umstände in einzelnen Theilen der Kammer erfährt.

Erinnern wir uns, daß in einer normal arbeitenden Kammer zuerst ein Gemisch von NO und N_2O_3, später und bis zum Ende nur noch N_2O_3 vorkommt. Dagegen kann man N_2O_4 nicht in normal arbeitenden Kammern, sondern nur bei unregelmäßigem Betriebe finden, wenn durch Zufuhr eines unnöthig großen Ueberschusses von Salpetergasen die Bildung der Schwefelsäure zu früh beendigt worden ist und der letzte Theil des Systems nur noch äußerst wenig SO_2 enthält; in diesem Falle, aber nur dann, findet sich N_2O_4 vor. Ob der Ueberschuß von Sauerstoff größer oder kleiner ist, ist ohne Einfluß auf die Frage, ob sich N_2O_3 oder N_2O_4 bildet. Die Annahme, daß das von mir und Naef gefundene Stickstofftrioxyd nur eine mechanische und zufällige Mischung von NO und NO_2 (oder N_2O_4) gewesen sei, ist, wie im Original gezeigt, mit den Thatsachen ganz unverträglich. Dies ist sogar unabhängig von der von einer Anzahl von Chemikern (Witt, Ramsay und Cundall und mir selbst) lebhaft erörterten Frage, ob die Existenz von Salpetrigsäureanhydrid im Dampfzustande angenommen werden kann, oder ob vielmehr das N_2O_3 nicht sofort nach der Verdampfung oder nachdem es aus den salpetrigsauren Salzen in Freiheit gesetzt worden ist, vollständig in Stickoxyd und Stickstoffperoxyd zerfällt (eine theilweise Dissociation wird von Niemandem bestritten). Selbst im letzteren Falle würde das N_2O_3, sobald es aus dem SO_5NH durch Wasser ausgeschieden ist, einen Augenblick bestehen, und dies könnte dazu hinreichen, daß es sich wieder mit SO_2, O und H_2O verbindet; oder aber wir müssen annehmen, daß seine Componenten, $NO + NO_2$, in gleicher Art wirken, und daß NO nicht Zeit findet, sich zu NO_2 zu oxydiren, da SO_2 sofort dazu tritt und SO_5NH gebildet wird. Nach der ersten Ansicht bestehen die orangefarbenen Dämpfe in der Kammer aus N_2O_3, welches fortwährend von H_2O, SO_2 und O absorbirt und aus SO_5NH und H_2O neu gebildet wird; nach der zweiten Ansicht wären diese Dämpfe ein Gemisch von NO und NO_2, welches nur einen Augenblick besteht, sofort unter Bildung von NO.OH oder direct von SO_5NH absorbirt und immer wieder aus der letzteren Verbindung neu gebildet wird. Daß die letztere Ansicht viel weniger Wahrscheinlichkeit als die erstere besitzt, habe ich in den „Berichten", **21**, 74 gezeigt; aber beide Ansichten sind vereinbar mit meiner Theorie, welche im zweiten Falle folgendermaßen formulirt werden müßte:

1b. $SO_2 + NOOH + O = SO_5NH$;
2b. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$;
3b. $N_2O_3 + H_2O = 2NOOH$;

oder aber:

1c. $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$;
2c. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$.

Wie unwahrscheinlich es ist, daß die Analyse unter diesen Umständen immer gerade ein Gemisch von genau gleichviel Molecülen NO und NO_2 nachweisen würde, liegt auf der Hand.

Wie es auch schon in den früheren Theilen dieses Buches geschehen ist, wollen wir unsere Betrachtungen nicht weiter durch die complicirten Formeln erschweren, welche aus der angeblichen Nichtexistenz des Salpetrigsäureanhydrids im Gaszustande folgen, sondern wir werden diese Verbindung als mindestens so lange existenzfähig im Gaszustande betrachten, daß Zeit für die Reaction 1. gegeben ist. Wem es besser gefällt, der möge dafür die Formeln 1a. oder 1c. wählen.

Die früher von Berzelius (mit der S. 550 erwähnten Einschränkung), R. Weber, früher von mir selbst und indirect auch von Raschig angenommenen Formeln:

3. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$;
4. $2NO + O = N_2O_3$

können den Kammerproceß nicht darstellen; denn erstens würde in diesem Falle überall in den Kammern bis zum Ende des Systems eine große Zahl Molecüle von NO zugleich mit solchen von N_2O_3 vorhanden sein, was nicht der Fall ist; und zweitens kann bei dem vorhandenen großen Sauerstoffüberschusse die Reaction 4. gar nicht oder doch nur in ganz unbedeutendem Grade stattfinden, außer in unmittelbarer Berührung mit (starker) Schwefelsäure, wo dann aber kein freies N_2O_3, sondern SO_5NH gebildet wird, und wir damit nothwendigerweise auf die Reaction 1. oder die später zu gebende Reaction 7. zurückgeführt werden. Würde in dem hinteren Theile des Kammersystems eine irgend erhebliche Menge von NO längere Zeit vorhanden sein, so müßte es sich zu Stickstoffperoxyd oxydiren, und dieses müßte in Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure Salpetersäure bilden, welche man wenigstens großentheils unverändert vorfinden müßte, da sie genügend beständig in jenem Theile der Kammer ist, wo viel zu wenig SO_2 vorhanden und die Temperatur zu niedrig ist, um viel HNO_3 zu reduciren. Da man aber in normal arbeitenden Hinterkammern keine Salpetersäure findet, noch auch im Gay-Lussacthurme, so kann man keine Theorie als richtig betrachten, welche auf die Reduction der Salpetergase bis auf Stickoxyd, NO, gegründet ist; denn dies zieht die Bildung von N_2O_4 und hierauf diejenige von HNO_3 nach sich.

Es ist für meine Theorie von Wichtigkeit, zu bemerken, daß eine Schwefelsäure von der in den Kammern gefundenen Stärke allerdings ganz merkliche Mengen von SO_5NH auflöst, und in der That bezeugen dies alle Tropfsäuren, wie auch die Bodensäure der letzten Kammern. Aber diese Löslichkeit, oder, wie wir es lieber nennen wollen, die Stabilität der SO_5NH wird bedeutend verringert sowohl durch höhere Temperatur als auch durch Verdünnung der Säure (vergleiche meine Tabellen, Seite 142 ff.); dies ist ja die Grundlage aller früheren Verfahren zur Denitrirung von Nitrose. In den Schwefelsäurekammern herrscht stets eine weit höhere als die Lufttemperatur und auch die zweite Bedingung ist vorhanden; denn sowie die an einer Stelle gebildete und in Nebelform herumschwebende SO_5NH mit Theilchen von Wasser oder verdünnter Säure zusammentrifft, welche ebenfalls herumschweben, so muß sie sich nach der Gleichung 2. zersetzen, unter Bildung von Schwefelsäure und salpetriger Säure. Nur diejenigen Theile der Nitrosylschwefelsäure, welche in unmittelbarer Be-

rührung mit der Bodensäure stehen, werden sich in dieser auflösen und somit zeitweilig der Zersetzung entzogen werden; aber dies tritt nur in den hinteren Kammern in größerem Maßstabe ein, während in den vorderen Kammern, wo sowohl die höhere Temperatur wie auch der Ueberschuß von salpetriger Säure denitrirend einwirken, die Bodensäure wenig oder keinen „Salpeter" zeigt.

Die bisher hervorgehobenen Gesichtspunkte erklären jedoch noch nicht den gesammten Kammerproceß; sie müssen für den ersten Theil des Systems modificirt werden, welcher mit undurchsichtigen weißen Wolken gefüllt ist, und wo Lunge und Naef das Vorhandensein von viel NO neben N_2O_3 nachgewiesen haben. Gerade in dieser Region ist die Temperatur am höchsten und die Säurebildung am lebhaftesten. An sich ist es nicht unmöglich (wenn auch, wie wir sofort sehen werden, wenig wahrscheinlich), daß hier folgende directe Reactionen eintreten:

5. $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$;

6. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$,

was das Auftreten von NO erklären würde. Letzteres, welches hier ja einen großen Ueberschuß von SO_2 und O antrifft, bildet direct Nitrosylschwefelsäure:

7. $2SO_2 + 2NO + O_3 + H_2O = 2SO_5NH$.

Local wird da, wo Wasser im Ueberschusse ist, auch Salpetersäure entstehen; aber hier, wo diese Säure in Dampfform ist und wo sie sofort mit überschüssiger SO_2 zusammentrifft, wird sie sofort reducirt nach der Reaction:

8. $SO_2 + HNO_3 = SO_5NH$.

In der That sind in diesem Theile der Kammer die Bedingungen noch ganz analog den in dem unmittelbar vorhergehenden Gloverthurme herrschenden, und sind vollständig verschieden von den in den hinteren Kammern vorherrschenden, wo die Temperatur niedriger und viel weniger SO_2 zugegen ist. Im vorderen Theile findet das NO einen solchen Ueberschuß an SO_2, O und H_2O vor, daß die Bildung von N_2O_4 entweder ganz ausgeschlossen ist, oder aber, daß etwa gebildete kleine Mengen derselben sofort wieder absorbirt werden nach der Gleichung:

9. $2SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = 2SO_5NH$.

Gerade in dem ersten Theile des Kammersystems besteht Stickstoffperoxyd nicht, und kann dort nicht in merklichen Mengen bestehen, und deshalb kann die Schwefelsäurebildung nach Gleichung 5. keine oder doch keine merkliche Rolle spielen. Mit Gleichung 6. verhält es sich im Wesentlichen ganz ebenso.

Dies erklärt noch nicht, warum nun doch wirklich eine große Menge NO im ersten Theile des Kammersystems vorhanden ist. Ich suche die Erklärung in einer secundären Reaction, welche unter den vorhandenen Umständen eintreten muß:

10. $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO$.

Dies ist natürlich genau dieselbe Reaction, wie sie in dem unmittelbar vorhergehenden Raume, d. h. im Gloverthurme, vor sich geht. Die Bedingungen sind ja in beiden Fällen auch vollkommen dieselben: Gegenwart großer Mengen von Nitrosylschwefelsäure, von SO_2, von H_2O und selbst noch höhere Temperatur als

im oberen Theile des Gloverthurmes, wo die einfließende Säure eine kühlende Wirkung ausübt. Auf diesem Wege wird mehr NO gebildet, als durch die Reaction 2. aufgenommen werden kann.

Wir sind nun zu folgenden Endschlüssen gekommen. Die Hauptreactionen zur Bildung von Schwefelsäure in den Bleikammern sind: die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Salpetrigsäure (Gleichung 1.) und deren darauf folgende Zersetzung beim Zusammentreffen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure (Gl. 2.). Ob wir annehmen, daß N_2O_3 ein merkliches Zeitmoment als unzersetzter Dampf vorhanden sei oder nicht, bildet keinen entscheidenden Punkt in dieser Sache, da wir in die Gleichungen das Hydrat NO.OH einführen oder aber annehmen können, daß die Componenten $NO + NO_2$ gerade wie N_2O_3 wirken. Außer dieser Hauptreaction tritt eine andere Reihe von Reactionen im ersten Theile des Kammersystems ein, wo die Nitrosylschwefelsäure zum Theil durch den Ueberschuß von Schwefeldioxyd denitrirt wird (Gl. 10.) und das so gebildete Stickoxyd sich direct mit SO_2, O und H_2O zur Neubildung von SO_5NH vereinigt (Gl. 7.). Alle anderen oben angeführten Reactionen spielen entweder keine oder höchstens eine unbedeutende Nebenrolle im Kammerprocesse, und im Besonderen tritt Stickstoffperoxyd in normal arbeitenden Kammern gar nicht auf.

Die gegenseitige Wirkung der in den Bleikammern zusammentreffenden Agentien gehört augenscheinlich zu der Klasse der umkehrbaren Reactionen, deren Richtung im einen oder anderen Sinne durch gewisse specielle Bedingungen bestimmt wird, nämlich durch die Massenwirkung einer oder der anderen im Ueberschuß vorhandenen Componenten. Wenn Sauerstoff und salpetrige Säure im Ueberschuß sind, so herrschen die Condensationsreactionen 1. und 7. vor, und somit wird die Bildung von Nitrosylschwefelsäure herbeigeführt; wenn aber Schwefligsäure auch nur in relativem Ueberschuß vorhanden ist, so herrscht die denitrirende Reaction 10. vor, und NO wird abgespalten. Dies schadet nichts im vorderen Theile des Systems, wo das NO Zeit hat, in die Condensationsreaction 7. einzutreten; aber wenn es im hinteren Theile eintritt, so ist das NO verloren, da es im Gay-Lussacthurme nicht zurückgehalten wird und in die Luft geht. Eine andere umkehrbare Reaction ist diejenige zwischen Schwefelsäure, Salpetrigsäure und Wasser; bei Ueberschuß von Schwefelsäure haben wir:

$$H_2SO_4 + NO.OH = SO_5NH + H_2O;$$

bei Ueberschuß von Wasser dagegen:

$$SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH.$$

Nichts ist gewisser bei der Fabrikation von Schwefelsäure, als daß der Proceß der Umwandlung von Schwefligsäure in Schwefelsäure nur dann in regelmäßiger Weise vor sich geht, wenn ein großer Ueberschuß von Sauerstoff und Salpetergasen vorhanden ist; bei kleinerem Ueberschuß derselben entweicht Schwefeldioxyd in die Luft. Selbst mit dem größten Ueberschuß von Sauerstoff läßt sich die Oxydation des Schwefeldioxyds nicht absolut vollkommen durchführen; man ist ziemlich allgemein darüber einverstanden, daß die beste praktische Grenze erreicht ist, wenn die Austrittsgase 0,5 Proc. des ursprünglich in Form von SO_2 eingeführten

Schwefels enthalten. Die Geschwindigkeit, mit der die Bildung von Schwefelsäure unter den gegebenen Bedingungen eines gewissen Ueberschusses von Sauerstoff und Salpetergasen stattfindet, ist auf Grund von Versuchen schon S. 544 angeführt worden. Sie ist auch mathematisch abgeleitet worden, zuerst von Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 52; Fischer's Jahresber. 1882, S. 240), später von Sorel (in dessen öfters erwähnter Abhandlung); aber ihre Berechnungen können wesentlich nur aus dem Grunde größeres Interesse beanspruchen, weil sie in ziemlicher Uebereinstimmung mit den schon früher beobachteten Thatsachen stehen, und da sie auf Anwendung von Differential- und Integralrechnung beruhen, so würden sie für viele der Leser unzugänglich sein, weshalb ich auf die Originale verweise. Beide Forscher stellen auch die normale Kammerarbeit durch Curven dar, mit denen Hurter die praktischen Resultate von Mactear, Sorel hingegen diejenigen von Lunge und Naef vergleicht (welche zur Zeit von Hurter's Arbeit noch nicht vorhanden waren).

Wir haben früher (siebentes Capitel, S. 447) Hurter's Curven auch mit den letzteren Resultaten verglichen, und wollen hier noch das Diagramm (Fig. 254) geben, durch welches Sorel den Proceß einmal nach seiner Theorie darstellt, nämlich mittelst der ausgezogenen Linien, deren obere auf einen Verlust von 0,5 Proc., deren untere auf einen solchen von 4 Proc. Schwefel construirt ist, zweitens auch nach den praktischen Resultaten von Lunge und Naef (in punktirten Linien). Wir haben schon früher (S. 447) darauf aufmerksam gemacht, daß, während im Großen und Ganzen die Geschwindigkeit der Säurebildung mit der theoretischen Curve in Uebereinstimmung steht, doch entschiedene Unterbrechungen an den Punkten wahrnehmbar sind, wo die Gase aus einer Kammer in die andere treten, und wir sind theilweise schon auf die Erklärung dieser Erscheinung eingegangen. Aber es ist jetzt der Ort, Sorel's Erklärung dafür zu geben, welche, obwohl in allgemeiner Uebereinstimmung mit meiner Theorie, diese doch dadurch erweitert, daß sie die Bedingungen näher bezeichnet, unter denen entweder die erste oder die zweite der beiden Hauptreactionen:

1. $SO_2 + NO.OH + O = SO_5NH$;
2. $SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + NO.OH$

stattfindet.

In einer gleichgiltigen Atmosphäre wird nitrose Schwefelsäure mehr oder weniger N_2O_3 abgeben, je nach der Concentration der Schwefelsäure, der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure (oder Nitrosylschwefelsäure) und der Temperatur. Wenn eine gewisse Menge von N_2O_3 den umgebenden Gasen entzogen worden ist, sei es direct oder durch Reduction zu NO, so wird die Säure mehr N_2O_3 abgeben; wenn andererseits die umgebende Atmosphäre durch Oxydation von NO reicher an N_2O_3 wird, so wird die Säure wieder mehr N_2O_3 aufnehmen. Die Spannung des N_2O_3 in seinen Schwefelsäurelösungen wird durch Erhöhung der Temperatur, aber noch weit mehr durch Verdünnung der Säure vergrößert. [Diese wohl bekannten Thatsachen werden durch meine Versuche, S. 142 ff., noch näher erwiesen.] Wenn also in einer eine gewisse Menge von N_2O_3 enthaltenden Atmosphäre zwei Lösungen von N_2O_3 in Schwefelsäure vorhanden sind,

die eine in concentrirter, die andere in verdünnter Säure, so wird sich die erstere mit N_2O_3 auf Kosten der zweiten anreichern, selbst wenn sie bis zu einer gewissen

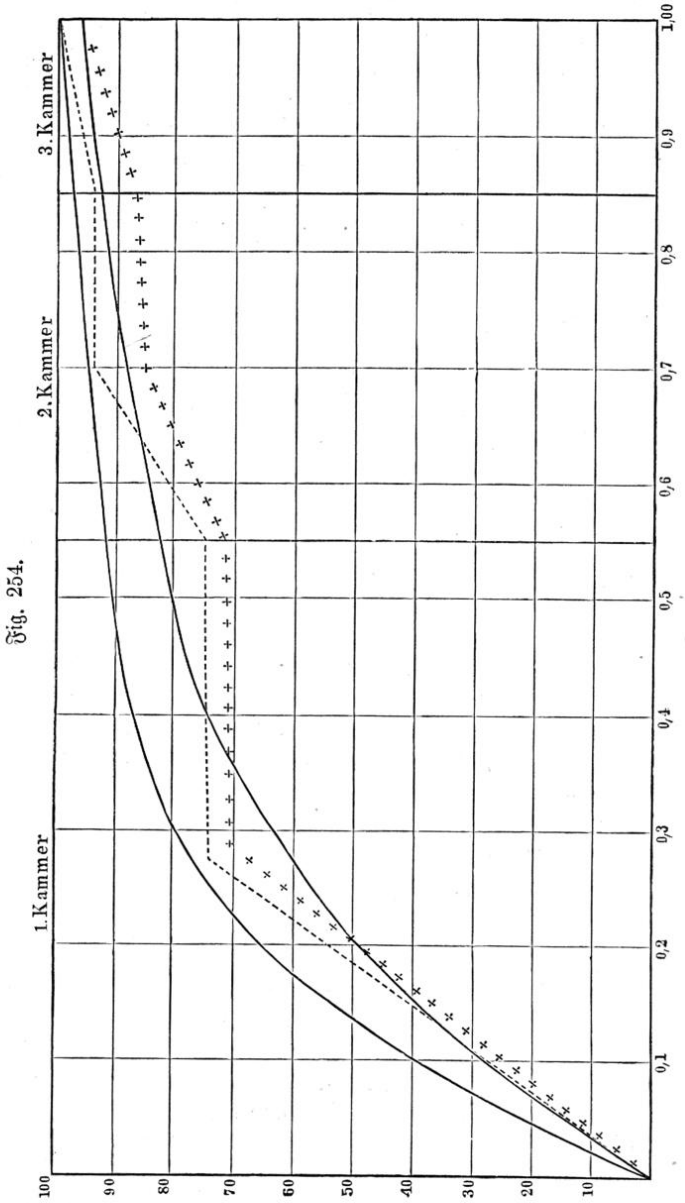

Fig. 254.

Grenze heißer als die letztere ist. Auch die Gegenwart von SO_2 verhindert nicht die Auflösung von N_2O_3 in hinreichend concentrirter Säure, vorausgesetzt, daß

Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist und daß die Spannung der wirklich vorhandenen (oder aus NO und O möglicherweise gebildeten) N_2O_3 größer als diejenige der fraglichen Säure ist. Andererseits wird die SO_2 die Säure zersetzen (d. h. denitriren), wenn die äußere Spannung der N_2O_3 geringer als diejenige der Säure ist, so bei Verdünnung der letzteren, oder bei Erhöhung der Temperatur. [Alles das sind unbestreitbare Thatsachen, welche schon lange bekannt waren, aber von Sorel sehr klar gruppirt werden, mit dem Zusatze, daß er die „Spannung" der N_2O_3 hineinbringt, von der man damals, vor den von mir mit meinen Schülern angestellten Beobachtungen, S. 142 ff., noch nicht so viel als heute wissen konnte.]

Wir wollen z. B. eine bestimmte Menge Säure von 57° B. (65° D.) annehmen, welche so viel N_2O_3 enthält, daß für eine gewisse Temperatur das Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre hergestellt ist. Diese Säure schwebt als Nebel in der Gasmasse. Wenn nun ein gewisses Volum dieser Gasmasse abgekühlt wird, und zwar ohne Veränderung des Druckes, so wird ein Theil des in ihr enthaltenen Wasserdampfes in flüssiger Form niedergeschlagen werden und die Säure verdünnen. Die Säure wird dadurch außer Stand gesetzt werden, ihr sämmtliches N_2O_3 dem Einflusse der vorhandenen SO_2 zu entziehen; etwas NO wird sich bilden, aber auch etwas H_2SO_4, wodurch die Säure wieder concentrirter wird. Wenn nun die Gasmasse auf die frühere höhere Temperatur zurückgebracht wird, so muß die Säure eine der Temperaturerhöhung entsprechende Menge Wasserdampf abgeben, bis sie wieder auf die Dichte von 57° B. (65° D.) gekommen ist, bei der sie von Neuem NO und O in Gestalt von N_2O_3 fixirt.

Mit Auslassung der secundären Reactionen sieht Sorel ebenso wie ich die intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure (die Fixirung von Sauerstoff auf Schwefeldioxyd durch salpetrige Säure) als eine der Hauptreactionen an, gefolgt von der Zersetzung dieser Verbindung durch Verdünnung mit Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Die Hauptsache, welche die Reaction in diesem oder jenem Sinne lenkt, ist ein Temperaturwechsel. Wir haben gesehen (S. 434), daß die Temperatur nahe an den Bleiwänden wesentlich geringer als im Inneren ist; daher müssen die Gase eine schnelle Rotation um eine fast horizontale Axe einnehmen und jedes kleine Säuretröpfchen muß je nach dem Wechsel der Dampfspannungen zuerst im Inneren concentrirt und näher an der Kammerwand wieder verdünnt werden. Wenn, wie es bei einem speciellen Versuche eintrat, die vorhandene Säure 53° B. (58° D.) oder 67 Proc. H_2SO_4, und die Temperatur an der Wand 75°, im Centrum 90° ist, so beträgt die Dampfspannung jener Säure an der Wand 27 mm (vgl. die Tafel im 6. Cap., S. 122); da die Säure, welche im Centrum der Kammer schwebt, dieselbe Dampfspannung, aber die höhere Temperatur von 90° hat, so muß ihre Concentration nach derselben Tabelle = 73 Proc. H_2SO_4 oder 57° B. (65° D.) sein. Wäre z. B. die Säure nahe an der Wand nur = 64 Proc. H_2SO_4, so würde ihre Dampfspannung = 37,4 mm sein, und die heißere Säure im Centrum würde bei gleicher Spannung 71 Proc. = 56° B. (63,5° D.) enthalten. Eine Anzahl von Sorel an arbeitenden Kammern gemachte Beobachtungen zeigten ihm, daß die oben angenommenen Unterschiede wirklich bestehen, und daß mithin die Annahme einer gleichmäßigen Wasserdampf-

spannung in der ganzen Kammer richtig ist, woraus folgt, daß regelmäßig die Concentration der Säure im Centrum größer als in der Nähe der Wände sein muß, wo die Luftkühlung einwirkt. Da aber eine größere Concentration der Säure die Fixirung von Salpetergasen durch SO_2 und O in Form von SO_5NH, und eine größere Verdünnung die Zersetzung dieser Verbindung in H_2SO_4 und N_2O_3 begünstigt, so folgt daraus, daß die Bildung von SO_5NH hauptsächlich im Inneren und diejenige von wirklicher H_2SO_4 hauptsächlich in der Nähe der Wandungen erfolgt. Die Nähe der Kammerwandung vergrößert mithin die Production, da die dort erfolgende Abkühlung eine Condensation von Wasser, eine Verdünnung der nitrosen Säure und Zersetzung derselben in H_2SO_4 und N_2O_3 verursacht. In geringerem Grade wird dies auch durch die Nähe der Säureschicht auf dem Boden bewirkt, welche kälter und verdünnter als die in dem Inneren schwebende Säure ist. Alles dies wird indirect, aber sicher dadurch erwiesen, daß einige Centimeter von der Kammerwand, wo die Bildung der Schwefelsäure am stärksten sein muß, und ebenso ein wenig oberhalb der Bodensäure sich eine größere Intensität der Säurebildung durch eine Steigerung der Temperatur deutlich macht.

Sowie der Gasstrom dem Ende der Kammer näher kommt, wird er ärmer an SO_2 und die Reactionen werden daher weniger intensiv. Außerdem zeigt die Beobachtung, daß die Temperatur von der Kammermitte bis zu deren Ende im Centrum fast gar nicht und an den Wänden nur um 2° sinkt. Da in dieser Gegend weniger H_2SO_4 entsteht, so ist die Säure im Inneren verdünnter und weniger im Stande, N_2O_3 und SO_2 in Form von SO_5NH zu fixiren, und zwar zu einer Zeit, wo die geringere Menge von SO_2 diese Reaction ohnehin schwieriger macht. Dies erklärt nach Sorel den fast vollständigen Stillstand der Reactionen in dem hinteren Theile der ersten Kammer, wie er von mir und Naef beobachtet worden war, sowie auch die von uns beobachtete Wiederbelebung des Processes in der zweiten Kammer, da die Gase an den Endwänden der Kammern und in den Verbindungsröhren um 20 oder 30° abgekühlt werden. In der That machte eine Kammer, welche auf der Nordseite der freien Luft und auf der Südseite der Ausstrahlung von einer zweiten Kammer ausgesetzt war, an der nördlichen Wand $2^1/_2$ mal so viel und um 1° B. stärkere Säure als an der Südseite.

Es muß ein inniger Zusammenhang zwischen der Temperatur an der Kammerwand, der Salpetrigsäurespannung, der Intensität der Reaction an einem gegebenen Punkte und der äußeren Temperatur bestehen. Für jede Form von Kammern, jeden bestimmten Ort in denselben und jede Geschwindigkeit der Fabrikation muß eine bestimmte Temperatur die günstigste sein; nämlich diejenige, welche weder zu viel noch zu wenig Dampfspannung unter den gegebenen Umständen verursacht. Sowohl wenn die Temperatur zu hoch, als auch wenn sie zu niedrig ist, wird mehr Salpeter als unter normalen Umständen verbraucht [ob durch niedrige Temperatur Schaden entsteht, ist doch zweifelhaft; man vergleiche die Freiberger Erfahrungen, S. 432]. Bei dem „Intensivbetriebe", wo die Temperatur schon von vornherein höher ist, macht ein Steigen der äußeren Temperatur einen geringeren Unterschied. Neuerdings erklären sich viele (französische) Fabrikanten für diesen Intensivbetrieb, den man durch große Zufuhr von Salpeter und entsprechend geräumige Gay-Lussac- und Gloverthürme hervorbringt, weil

der Zug besser ist und die Anlagekosten geringer sind; aber dies geht nur bei mittelgroßen Kammern an, da sonst die Hitze im Anfang zu hoch steigt. In keinem Falle kann nach Sorel der Kammerraum unter 0,8 cbm für jedes in 24 Stunden verbrannte Kilogramm Schwefel sinken, ohne sowohl dem Kammerblei als auch dem Ausbringen durch die intensive Hitze zu schaden.

Wir sehen, eine wie wichtige Rolle bei Sorel's Ausführungen die Theilung des Kammerraumes in einzelne Kammern spielt. Obwohl ein großer Theil seiner Ansichten noch nicht genau als richtig erwiesen ist, im Besonderen die sich auf die „Spannung" der salpetrigen Säure innerhalb und außerhalb der Schwefelsäure beziehenden, so tragen doch auch diese den Stempel der Wahrscheinlichkeit, und jedenfalls ist es nicht zu bezweifeln, daß die Abkühlungswirkung der Kammerenden und Verbindungsröhren sehr wichtig ist. Aber Sorel erklärt nicht, warum nach seinen Ausführungen in der zweiten Hälfte der Kammer die Temperatur so wenig sinkt und wenig Säure hier gemacht wird, obwohl doch die Bleioberfläche dieses Theiles der Längswände und der Decke weit größer als diejenige der schmalen Endwände und Verbindungsröhren ist. Dies deutet doch darauf hin, daß die von Sorel ausschließlich betonte Abkühlung nicht der alles entscheidende Factor ist, für den er ihn hält, und daß die von mir vor langer Zeit herangezogene innigere Mischung der gasigen und flüssigen Theilchen in den Verbindungsröhren, sowie auch der Stoß gegen die festen Flächen ebenfalls als mächtige Factoren zur Erklärung der in den Curven (Fig. 254) deutlich gemachten Anomalien anzusehen sind. Bei meinen eigenen, S. 347 ff. erklärten Vorschlägen zur Modification des Kammersystems werden beide Arten von Einflüssen zur Wiederbelebung des Kammerprocesses in Thätigkeit gesetzt, nämlich innige Mischung, Stoß gegen feste Flächen und Verdünnung mit Wasser, welches zu gleicher Zeit abkühlend wirkt.

Unregelmäßiger Betrieb. Salpeterverluste.

Nachdem wir bisher die Bedingungen des normalen Kammerprocesses festgestellt haben, müssen wir auch untersuchen, wie der Proceß unregelmäßig, d. h. fehlerhaft werden kann, was stets zu Verlusten sowohl an Salpeter als an Schwefel führen muß.

Zuweilen erscheint Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure) in der letzten Kammer (nie vorher). Lunge und Naef (Chem. Ind. 1884, S. 8) haben gezeigt, daß dies nur dann eintritt, wenn die Zufuhr von Salpeter übermäßig stark ist, ganz unabhängig von dem größeren oder geringeren Ueberschusse von Sauerstoff, von welchem immer weit mehr als nöthig vorhanden ist. In diesem Falle ist die Bildung von Schwefelsäure vor der richtigen Zeit schon zu Ende; in der letzten Kammer ist fast gar kein SO_2 mehr und das N_2O_3, welches nun nicht mehr durch die Reaction 1. aufgenommen werden kann, dissociirt sich allmälig zu NO und N_2O_4, worauf sich das erstere ebenfalls zu N_2O_4 oxydirt. Wenn letzteres die Bodensäure berührt, löst es sich in dieser auf und bildet nitrose Säure und Salpetersäure. Das meiste N_2O_4 geht aber mit dem übrig gelassenen

N_2O_3 in den Gay-Lussacthurm; da aber der Raum dieses Thurmes nur auf normale Beanspruchung berechnet ist, so kann er nicht mehr alle Salpetergase zurückhalten und entläßt einen Theil derselben in Form von rothen Dämpfen in die Luft, wodurch ein entsprechender Salpeterverlust entsteht.

Retter (Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 10) konnte bei seinen recht genauen Untersuchungen an einem Einkammersysteme selbst am Ende desselben unter keinen Bedingungen N_2O_4 nachweisen, und schließt daraus, daß die zu dessen Bildung führenden Ausnahmsbedingungen bei einem Einkammersysteme überhaupt gar nicht zu erreichen sind.

Weit ernstere Folgen hat ein Mangel an Salpeter (vergl. siebentes Capitel, S. 422). In diesem Falle ist die Schwefelsäurebildung zu langsam und es ist zu viel SO_2 in dem hinteren Theile der Kammern, wodurch eine Denitrirung der SO_5NH nach Gleichung 10. (S. 561) am unrechten Orte stattfindet. Es bildet sich viel NO; die Kammern werden hellgelb oder in extremen Fällen grau, und die Temperatur ist entweder höher oder niedriger, als für diesen Punkt normal ist. In Folge des relativen Wasserüberschusses wird die Bildung des Zwischenproductes SO_5NH bedeutend erschwert; das NO bildet jetzt mit Sauerstoff und Wasser Salpetersäure, die auf den Boden sinkt, sich unverändert in der Kammersäure löst und somit dem Kammerproceß entzogen wird. Solche Säure zeigt nicht „Salpeter" im Sinne des Praktikers; d. h. sie giebt beim Zusatz von Wasser keine gelben Dämpfe, weil sie wenig SO_5NH enthält; dabei kann sie aber so viel Salpetersäure enthalten, daß das Kammerblei erheblich angegriffen wird. Das Stickoxyd, welches in den Gay-Lussacthurm übergeht, wird dort von der Schwefelsäure nicht aufgenommen, da in Folge der großen Menge von verdünnendem Stickstoff keine Wirkung auf SO_2 und O eintritt, und oben entweichen sowohl NO als SO_2, also ein doppelter Verlust. Eine dritte Verlustquelle ist die Bildung von Stickoxydul, N_2O, für welche die Bedingungen nunmehr in viel höherem Grade als bei normalem Betriebe bestehen (siehe unten). Alles dies führt sofort zu einem schlechten Ausbringen an Schwefelsäure und großem Salpeterverlust, und da dies sofort auf den Kammerproceß zurückwirkt, indem das schwebende Capital von Sauerstoffüberträgern sich mit fortschreitender Geschwindigkeit vermindert, so ist es nicht zu verwundern, daß der Zustand der Kammern immer schlechter wird. Jeder Praktiker wußte längst, und Eschellmann hat darauf im Einzelnen hingewiesen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 136), daß man, wenn es aus irgend welcher Ursache an Salpeter gefehlt hat, den mehrfachen Betrag des ursprünglich fehlenden oder „ersparten" Salpeters einführen muß, um die „Krankheit" der Kammern, wie manche es nennen, wieder zu heilen.

Ein anderer Weg, auf dem Salpeter verloren gehen kann, ist die Bildung von Stickoxydul, N_2O. Wir haben im dritten Capitel (S. 136) gesehen, daß diese eintreten kann, wenn NO (oder N_2O_3) mit SO_2 in Gegenwart von Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Die Reaction kann dann wie folgt vor sich gehen:

$$11.\quad SO_2 + 2NO + H_2O = H_2SO_4 + N_2O.$$

Es ist nicht unmöglich, daß unter ganz besonders ungünstigen Umständen die Reduction sogar bis zur Bildung von elementarem Stickstoff oder von Ammoniak fortschreiten kann; aber dies tritt augenscheinlich nur ganz ausnahmsweise und in ganz und gar unwesentlicher Menge ein, während die meisten Chemiker annehmen, daß sich Stickoxydul selbst bei normalem Betriebe an den Stellen bildet, wo Wasser und Schwefeldioxyd in localem Ueberschusse sind. Ein positiver Beweis hierfür durch Nachweisung der Gegenwart von N_2O in Kammergasen ist noch nicht gegeben worden; in der That würden dies die uns bisher zu Gebote stehenden analytischen Methoden kaum zulassen.

Unleugbar ist in keinem Falle die Wiedergewinnung der bei der Schwefelsäurefabrikation bethätigten Stickstoffoxyde vollständig. Selbst mit den besten Salpetergasaufhaltern und Denitrirungsapparaten und bei der bestmöglichen Betriebsführung ist der Verlust niemals unter 2 Thln. $NaNO_3$ auf 100 Thle. verbrannten Schwefel, meist aber darüber; der gewöhnliche heutige Durchschnittsverlust dürfte näher an 4 Thln. Salpeter sein. Die Quellen dieses Salpeterverlustes sind verschiedene, und lassen sich in mechanische und chemische unterscheiden. Mechanische Verluste entstehen durch unvollständige Absorption von N_2O_3 oder N_2O_4 in dem Gay-Lussacthurme, durch den regelmäßigen geringen Salpetergehalt aller dem Proceß zum Gebrauch oder Verkauf entzogenen Schwefelsäure und durch zufällige Lecke aus den Arbeitsthüren, Kammern u. s. w. Chemische Verluste werden verursacht durch die Reduction der Stickstoffoxyde unter den Zustand hinab, in dem sie wieder oxydirt oder im Gay-Lussacthurme absorbirt werden können. Meist schreibt man diesen chemischen Verlust einer Reduction der Stickstoffoxyde bis auf den Zustand von Stickoxydul oder selbst elementaren Stickstoff, nach Raschig auch auf den von Ammoniak zu; aber letzteres findet sich nach Raschig's eigenen Angaben nur unter ganz außergewöhnlichen Umständen und braucht für gewöhnliche Fälle nicht in Betracht gezogen zu werden. Daß eine Reduction zu N_2O wirklich unter gewissen Umständen, nämlich bei Ueberschuß von SO_2 und Wasser, eintreten kann, ist von R. Weber und mir nachgewiesen worden (S. 136); vermuthlich treten diese Umstände bis zu einem gewissen Grade in jeder Bleikammer ein, aber überall eher als im Gloverthurme, wo man eine Zeit lang gerade die Ursache solcher Verluste suchte (S. 519). Es ist indessen ganz und gar unsicher, in was für einem Verhältnisse zu einander die mechanischen und chemischen Verluste stehen, und die merkwürdigsten Meinungsverschiedenheiten bestehen in dieser Beziehung. Manche Chemiker behaupten, daß die mechanischen Verluste, insbesondere die durch unvollkommene Absorption im Gloverthurme verursachten, weitaus die wichtigsten Verlustquellen von Salpeter seien (Lunge und Naef, Chem. Ind. 1884, S. 11; Benker, Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 279); Andere sind entgegengesetzter Meinung. Es scheint mir nutzlos, diese Controverse ins Einzelne zu verfolgen, da ein abschließender Beweis von keiner der beiden Seiten gegeben worden ist, und wir wollen nur einige andere hierauf bezügliche Literaturangaben machen: Hurter, Davis, Jackson, Mactear, Cox und Lunge im 39. Bande der „Chemical News“ (S. 170, 193, 205, 215, 227, 232, 237, 249); Eschellmann (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 134); Hamburger (ebend. 1889, S. 167).

Es ist eine Thatsache, daß durch Vergrößerung der Gay-Lussacthürme über das früher übliche Maß hinaus der Salpeterverlust erheblich vermindert werden kann, worauf an seinem Orte (S. 465 f.) hingewiesen worden ist. Aber es scheint, als ob die praktische Grenze in dieser Richtung schon erreicht worden sei, wenn die Gay-Lussacthürme bei gewöhnlicher Koksfüllung einen Inhalt von 2 oder höchstens 3 Proc. des Kammerraumes haben. Eine weitere Zugabe von Absorptionsraum bewirkt nur noch eine ganz unbedeutende Salpetersparniß. Die Ursache hiervon ist jedenfalls die von Bailey (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 92) erwähnte, daß nämlich der Löslichkeitscoefficient von N_2O_3 in Schwefelsäure durch die enorme Verdünnung mit Sauerstoff und Stickstoff in den Austrittsgasen entsprechend stark verringert wird, weshalb eine absolut vollständige Absorption des N_2O_3 ein Ding der Unmöglichkeit ist. Auch hat Sorel (a. a. O.) durch Beobachtung und Rechnung in ähnlicher Weise gefunden, daß in einem speciellen Falle die Austrittsgase nothwendigerweise Salpetrigsäure im Betrage von 3,09 Proc. $NaNO_3$ auf den Schwefel mit fortnehmen mußten, d. h. mehr als die am besten arbeitenden Fabriken überhaupt verbrauchen. Allerdings weisen directe Analysen der Austrittsgase in den meisten Fällen nur einen Theil (ein Drittel oder ein Viertel) des Salpeterverlustes nach; aber das kann einfach an der unvermeidlichen Unvollkommenheit der analytischen Methoden liegen, da es äußerst schwer oder vielmehr unmöglich ist, sämmtliches N_2O_3 oder N_2O_4, das mit seinem zehntausendfachen Volum oder noch mehr von anderen Gasen verdünnt ist, in Absorptionsröhren zurückzuhalten. Jede auf die Analyse von Austrittsgasen gegründete Betrachtung ist daher äußerst unsicher, wenn sie erweisen will, daß der Verlust aus dieser Quelle zu klein ist, um ohne die Annahme eines erheblichen chemischen Verlustes auszukommen.

Noch schwerer als N_2O_3 ist es, NO zu bestimmen, wenn es mit einem sehr großen Ueberschusse von anderen Gasen gemengt ist, und daher sind Schlüsse der eben erwähnten Art noch unsicherer. Der Verlust von NO kann theils als ein mechanischer, theils als ein chemischer angesehen werden. Ersteres ist der Fall, weil das von den Kammern selbst herkommende NO nur auf mechanischem Wege der Oxydation zu N_2O_4 und darauf folgenden Absorption im Gay-Lussacthurme entgangen ist. Aber der Verlust muß als chemischer angesehen werden, wenn das NO im Gay-Lussacthurme selbst durch irgend welche Reductionswirkung aus der Nitrose entstanden ist. Wir haben gesehen, daß eine solche Wirkung durch einen zufälligen Ueberschuß von SO_2 entstehen kann (S. 506 f.); aber dies geschieht nur ausnahmsweise in irgend erheblichem Grade, obwohl es möglich ist, daß die auch bei regelmäßigem Betriebe immer in den Austrittsgasen enthaltene SO_2 selbst bei ihrer äußerst geringen Menge doch noch eine gewisse reducirende Wirkung im Gay-Lussacthurme ausübt. Hjelt (Dingl. polyt. Journ. **226**, 174; vergl. 1. Aufl. dieses Buches, S. 570) schrieb einen gewissen Salpeterverlust, im Betrage von 0,12 $NaNO_3$ auf 100 H_2SO_4, der Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure im Gay-Lussacthurme zu und Davis (Chem. News **37**, 155) ging in dieser Beziehung noch weiter, hielt aber später seine Ansicht nicht mehr aufrecht, während Hjelt's Beobachtung für eine ganz ausnahmsweise angesehen werden muß, nach den mir von Dr. Th. Ernst in Lehrte brieflich mitgetheilten

Beobachtungen. Augenscheinlich spielt die arsenige Säure eine äußerst geringe Rolle in dieser Sache.

Eine wichtigere Rolle bei dem Salpeterverluste spielt jedenfalls die Koksfüllung der Gay-Lussacthürme. Ich habe schon vor längerer Zeit (S. 148) gezeigt, daß der Koks alle in den Gay-Lussacthurm in Form von N_2O_4 hineinkommende Salpetersäure reducirt, so daß die unten herauskommende Nitrose immer nur N_2O_3 enthält. Neuerdings (ebend.) habe ich dann gezeigt, daß auch Nitrosylschwefelsäure selbst durch Koks unter Entweichen von NO zersetzt wird. Diese Wirkung wird durch höhere Temperatur ungemein verstärkt, und dies kann einer der Gründe sein, warum es sich empfiehlt, sowohl die Gase als auch die Absorptionssäure möglichst abzukühlen. Es spricht auch für die Füllung der Gay-Lussacthürme mit nicht reducirbarem Material (S. 469).

Ich habe schon oben (S. 508) darauf hingewiesen, daß das aus diesem oder jenem Grunde aus dem Gay-Lussacthurme entweichende Stickoxydgas wohl jedenfalls noch zurückzuhalten wäre, wenn man es mit Ueberschuß von Sauerstoff (der wohl immer ohnehin in den Austrittsgasen noch genügend vorhanden ist) und Wasser zusammenbringt, also die Gase vor dem Austritt in die Luft oder den Kamin noch in einem kleinen Koksthurme oder besser Plattenthurme mit Wasserspeisung behandelt. Man wird hierdurch sicher noch mehr Salpeter als bisher sparen können.

Man hat Berechnungen angestellt über die Zeit, welche die Gase in den Kammern verbleiben, ehe die Fabrikation der Schwefelsäure beendigt ist. Dieser Gegenstand ist in der 1. Aufl. dieses Buches, **1**, 425 ff. ausführlich behandelt; hier sei nur angeführt, daß nach Berechnungen von Schwarzenberg die Gase in $5^3/_4$ Stunden durch die Kammern gehen, während Bode auf $3^3/_4$ Stunden kommt, und ich selbst (bei Annahme eines Kammerraumes von 1,2 cbm pro 1 kg Schwefel und Eintrittsgasen von 8 Proc. SO_2) auf $2^3/_4$ Stunden komme. Es ist dort auch berechnet, daß bei einem Verbrauche von 4 Thln. Natronsalpeter auf 100 Thle. verbrannten Schwefel das Salpetergas 130mal seine Sauerstoff übertragende Wirkung ausübt, ehe es in einer oder der anderen Form verloren geht. Sorel berechnet, daß bei einem mit „Intensivbetrieb“ arbeitenden Systeme, mit nur 0,7 cbm Kammerraum auf 1 kg Schwefel (im Winter), die Gase schon in 1 Stunde 34 Minuten durch die Kammer hindurchgehen.