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

Fünfzehntes Kapitel. Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (sächsisches oder Nordhäuser Vitrioöl, Oleum) und des Anhydrids

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

Allgemeines.

Nach Hunt's Mineral Statistics für das Jahr 1874, S. 65, waren in diesem Jahre in Großbritannien vorhanden 22 Kupferextractionswerke auf nassem Wege, welche zusammen 329 000 Tons Abbrände (entsprechend etwa 450 000 Tons Pyrit) verarbeiteten. Zwei derselben arbeiteten auf Kupfervitriol, drei gingen bis zur Darstellung von Feinkupfer, die anderen verkauften ihr Erzeugniß an Kupferhütten. Die Gesammtproduction an Kupfer aus dieser Quelle schätzt Hunt (S. 24) auf 9000 Tons im Jahre 1874. Im Jahre 1882 betrug die auf Kupfer verarbeitete Menge von Abbränden 434 427 Tons, mit einem Gehalt von 15 300 Tons Kupfer.

Bei der Anlage einer Kupferextractionsfabrik muß man, um die sehr bedeutenden Massen von festen Substanzen und Laugen leichter transportiren zu können, die Niveauverhältnisse sorgfältig berücksichtigen. Zu Oker, zu Hebburn ꝛc. sind alle Apparate terrassenförmig angeordnet. Die Anordnung zu Oker ist von Bräuning a. a. O. durch Zeichnungen wiedergegeben worden. Oben befindet sich ein Beschickungsboden, dem die Abbrände und das Salz durch Hundeläufe zugeführt werden. Daran schließen sich zwei Kollermühlen, von denen jede täglich 15 Tons Erz und $2^1/_4$ Tons Salz auf 2 mm Korngröße zerkleinern kann. Durch Hunde wird das Erz den etwas tiefer liegenden Röstöfen zugeführt, welche durch wieder tiefer liegende Gasgeneratoren gefeuert werden. Unterhalb der Röstöfen folgen in drei absteigenden Terrainstufen die Laugereikästen, die Fällkästen für das Cementkupfer, und Reservoire für die Endlaugen, aus welchen sie durch Injectoren wieder gehoben und zur Auslaugung der Erze von Neuem verwendet werden.

Fünfzehntes Capitel.

Die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (sächsisches oder Nordhäuser Vitriolöl, Oleum) und des Anhydrids.

Schon im dritten Capitel dieses Werkes ist eine Beschreibung der rauchenden Schwefelsäure gegeben, und diese als eine Mischung von Schwefelsäurehydrat $SO_2(OH)_2$ mit Pyroschwefelsäure, $SO_2(OH)-O-SO_2(OH)$ charakterisirt worden, welche Verbindung neuerdings fast ganz rein, als sogenanntes „festes Vitriolöl“ in den Handel kommt, während das gewöhnliche, flüssige Oleum eine Auflösung davon in Schwefelsäuremonohydrat ist.

Obwohl aller Wahrſcheinlichkeit nach das rauchende Vitriolöl gerade die Form iſt, in welcher die Schwefelſäure zuerſt dargeſtellt worden iſt, und obwohl es noch vor einer Generation an verſchiedenen Orten, namentlich auch in der Nähe von Nordhauſen in Preußiſch-Sachſen fabricirt wurde, ſo hat ſich doch neuerdings die Fabrikation deſſelben nach der früher allein gebräuchlichen Methode ganz und gar auf Böhmen concentrirt, und iſt ſo gut wie ganz in die Hände einer einzigen Firma, Johann David Starck, übergegangen. Der Grund davon lag darin, daß bei dieſer Fabrikation der Arbeitslohn einen verhältnißmäßig ſehr großen Theil der Koſten ausmacht, und daß ſie einen unverhältnißmäßig großen Raum und eine Unmenge von kleinen Apparaten beanſprucht, ſo daß ſie nur unter ganz beſtimmten Umſtänden rentabel ſein kann. Es ſind daher alle anderen, und auch die Fabriken am Harz, eingegangen, welche übrigens nie zu Nordhauſen ſelbſt, ſondern zu Braunlage und Goslar beſtanden und in Nordhauſen nur ihre Niederlage hatten (Kerl-Stohmann, 2. Aufl., 4, 1334).

So lange das rauchende Vitriolöl weſentlich nur zum Auflöſen von Indigo gebraucht wurde, fühlte man das Monopol jener böhmiſchen Firma nicht ſehr; ſeitdem aber in der Erdwachs- und ganz beſonders in der Theerfarbeninduſtrie große Mengen von rauchender Schwefelſäure verwendet werden, hat man ſich mehrfach bemüht, dieſe auf anderen Wegen zu erzeugen, und iſt damit auch zum Ziele gelangt. Man hat die Bemühungen in zweierlei Richtungen angeſtellt: einmal dahin, ob man nicht den „Vitriolſtein“ durch andere, geeignetere Sulfate erſetzen könne, welche beim Erhitzen ihre Schwefelſäure ganz oder theilweiſe als Anhydrid abgeben; zweitens, ob man das Schwefelſäureanhydrid (als deſſen Auflöſung in Hydrat man das Oleum anſehen kann) nicht direct durch Syntheſe gewinnen könne. Dieſe Methoden ſollen ſpäter erwähnt werden; zunächſt muß aber die bis auf die neueſte Zeit allein im regelmäßigen fabrikmäßigen Betriebe ausgeführte Darſtellung aus „Vitriolſtein“ beſchrieben werden, welche darauf beruht, daß Ferriſulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, in ſtarker Glühhitze ſich in Eiſenoxyd, Fe_2O_3, und Schwefelſäureanhydrid, $3\,SO_3$, ſpaltet, mit theilweiſer Zerlegung des letzteren in SO_2 und O.

Die Fabrikation des rauchenden Vitriolöls aus Vitriolſtein.

Wir ſind hierüber genau unterrichtet durch eine Schilderung von Egid V. Jahn (Wagner's Jahresber. f. 1873, S. 220), welche wir zuerſt auszüglich wiedergeben, und zu der nur einzelne Nachträge gemacht werden ſollen.

Die Baſis dieſes eigenthümlichen Induſtriezweiges bilden die Przibramer Schiefer der Silurformation, die direct auf den Urthonſchiefern aufliegen und von ſehr verſchiedenem Habitus ſind. Entweder ſchließen ſie ſich den Urthonſchiefern in jeder Beziehung an (taube Schiefer, zum Theil als Dachſchiefer benutzt), oder aber ſie ſind durch einen mehr oder minder reichen Gehalt an Pyrit (1 bis 31 Proc.) und Kohle ausgezeichnet. Die letzteren unterſcheiden ſich von den übrigen Schiefern des gleichen geologiſchen Horizontes durch ihre dunklere Färbung und ihr bedeutenderes ſpecifiſches Gewicht, was bei ihrer Aufſuchung eine große Erleichterung gewährt. Man nennt ſie Alaun- oder richtiger

Vitriolſchiefer. Sie treten an den Begrenzungen der Pilſener Kohlenmulde in Lagern von meiſt bedeutender Mächtigkeit (einige Fuß bis 20 Klafter) und bedeutender Erſtreckung auf. Meiſt werden ſie an den Ufern der Flüſſe und Bäche angetroffen, wo das Waſſer die natürliche Entblößung herbeiführte. Sie machten ſich durch ihre beſondere Oxydirbarkeit und die häufigen Auswitterungen von Eiſenvitriol ſchon frühzeitig bemerklich, und wo ſie mit den beſtändigeren Schiefern verwechſelt wurden, oft in ſehr unwillkommener Weiſe, wie z. B. bei Aufführung eines Eiſenbahndammes. Auf dieſer Oxydationsfähigkeit des Vitriolſchiefers beruht eben die ausgedehnte Verwendung deſſelben zur Darſtellung chemiſcher Producte, welche notoriſch ſchon im 16. Jahrhundert ſtattfand und gegenwärtig ihren Culminationspunkt erreicht hat. Bei ſtarkem Thonerdegehalt, was ſeltener zutrifft, dient er zur Alaundarſtellung, bei geringerem Thonerde- und bedeutenderem Pyritgehalt zur Darſtellung von Eiſenvitriol und Vitriolſtein (Ferriſulfat), woraus ſich die Darſtellung des Vitriolöles naturgemäß entwickelte. Da die Schiefer der Pilſener Gegend wahre Vitriolſchiefer ſind, ſo friſteten die vormals betriebenen Alaunwerke nur kümmerlich ihr Daſein, während daſelbſt gegenwärtig der beſte Rohſtoff für die rationelle Vitriolerzeugung gewonnen wird.

Die Pilſener Schwefelwerke werden ſchon im Jahre 1526 erwähnt. Das rauchende Vitriolöl, Oleum, auch Nordhäuſer oder ſächſiſche Schwefelſäure genannt, iſt notoriſch die älteſte bekannte Schwefelſäure und wurde zuerſt in Böhmen dargeſtellt, von wo ſich die Fabrikation nach Sachſen und dem Harze verbreitete. Sie hat aber dort ſchon lange aufgehört und ſich nach ihrer Heimath zurückgezogen. Der dreißigjährige Krieg mit ſeinen Folgen vernichtete die metallurgiſche und chemiſche Induſtrie Böhmens faſt vollſtändig, und erſt gegen Ende des vorigen Jahrhunderts begann dieſe wieder aufzuleben, namentlich um Pilſen und Elbogen herum, wo das reiche Vorkommen foſſiler Brennſtoffe in unmittelbarer Nähe von Vitriolſchiefer die billigſte Erzeugung des Rohſtoffes und Schutz vor der übermächtigen Concurrenz der engliſchen Schwefelſäure boten. Die letztere wird zwar in derſelben Gegend, ja meiſt in denſelben Fabriken dargeſtellt, aber das Oleum hat eben ſeinen beſonderen Markt. In Groß-Lukavic wurde ſchon ſeit 1778 aus Eiſenvitriol Oleum gebrannt, aber nur in geringen Quantitäten (der Centner koſtete 50 Gulden). Erſt im Jahre 1792 wurde dieſe Fabrikation durch Johann David Starck mit Erfolg aufgenommen. Er verſchrieb die erſten Arbeiter aus Sachſen und benutzte als Rohmaterial zuerſt calcinirten Eiſenvitriol, ſodann Vitriolſtein, welche aus Altſattel angekauft wurden. Der Mangel an Brennſtoff führte zur Anlegung von Werken im Egerthal und im Pilſener Kreiſe. Die Kolben, Vorlagen und Oleumflaſchen wurden aus Waldenburg bezogen, aber ſchon 1797 eine eigene Thonwaarenfabrik angelegt. Wegen ſeiner hervorragenden Verdienſte um den „niederen Bergbau“ wurde er 1836 in den Adelſtand erhoben († 1841) und ſein Sohn Johann Anton v. Starck führt die Firma noch fort. 1873 wurden auf den 12 Starck'ſchen Werken Producte im Werthe von $4^1/_2$ Mill. Gulden erzeugt, davon 60 000 Wiener Centner Oleum. Die gewaltige Starck'ſche Concurrenz und das daraus reſultirende Sinken der Preiſe hat allen ſchwächeren Unternehmern die Arbeit

unmöglich gemacht und diesen Industriezweig thatsächlich in jener Hand monopolisirt. Die Oleumindustrie zerfällt in:

1. die Darstellung des Vitriolsteines,
2. die Oleumbrennerei,
3. die Caput-mortuum-Verarbeitung.

Die Erzeugung des Vitriolsteines geschah früher aus Eisenvitriol- und Alaunmutterlaugen, die vorwiegend Ferrisulfat enthalten (im kleinen Maßstabe ist sie noch in Littmic im Betriebe); gegenwärtig liefert ihn aber hauptsächlich der Vitriolschiefer. Derselbe wird besonders bei Hromic, Littau und Weißgrün bergmännisch gewonnen. Zusammensetzung desselben nach Anthon's Untersuchungen (1842):

	Vitriolschiefer				
	von Weißgrün I	von Weißgrün II	von Darova	von Hromic	von Briza
a) Löslich in Wasser:					
(Calcium-Magnesium-Ferrosulfat)	1,20	2,80	1,00	1,60	0,80
b) Unlöslich in Wasser:					
Schwefeleisen	12,37	31,53	14,50	11,58	14,33
Eisenoxyd	0,76	2,17	2,42	0,16	0,64
Thonerde	3,50	2,40	2,80	1,20	1,30
Kieselsäure	74,90	55,96	71,21	75,70	73,40
Kohlenstoff	6,09	4,99	6,84	8,40	8,80
CaO, Cu, Se, As	1,18	0,15	1,23	1,36	0,73
Verlust					
Specifisches Gewicht . . .	2,76	3,15	2,67	2,56	2,85

Die beiden letzten Varietäten enthalten meist Ferrosulfat als wasserlöslichen Bestandtheil.

Nach Anthon darf die Qualität der Schiefer durchaus nicht nach dem äußeren Ansehen, am wenigsten aber nach der Menge der sichtbaren Pyritkrystalle beurtheilt werden. Solche sind gar nicht verwitterbar und können nach vielen Jahren noch aus dem total verwitterten Schiefer unverändert ausgelesen werden. Der Werth des Schiefers beruht lediglich in der Menge des äußerst fein, gar nicht mit bloßem Auge erkennbaren Schwefeleisens, wie dies namentlich die beiden letzten Varietäten documentiren, die so vollständig verwittern, daß sie nach mehreren Jahren nur lockere, kohlenstoffhaltige Kieselsäure zurücklassen. Hieraus folgt, daß das früher gebräuchliche Rösten der Vitriolschiefer nicht nur nichts nützte, sondern direct schadete, indem dabei eine namhafte Menge Schwefel verbrannte, welche sonst in Schwefelsäure übergegangen wäre.

Die größte Anlage zur Gewinnung und Verarbeitung des Vitriolschiefers befindet sich zu Hromic. Das Lager ist in einer Mächtigkeit von 20 Klaftern constatirt; die Ueberlagerung von Dammerde, Schutt u. s. w. beträgt 11 Klafter. Das disponible Abbauquantum beläuft sich auf 189 Mill. Centner Erz; 1835 bis 1871 wurden hier 13 Mill. Centner gefördert. Das Erz wird auf Halden von neun Klafter Höhe gestürzt, indem die mit einem Steinbrecher möglichst gleichförmig zerkleinerten Erze terrassenförmig aufgestürzt werden; darüber und an den Seitenwänden laufen Rinnen zur Wasserzuleitung. Um den der Verwitterung förderlichen Luftzutritt zu vermehren, läßt man bei der Ausführung der Halden senkrechte und wagerechte Canäle. Die Verwitterung dauert im Durchschnitt drei Jahre; da man seit Jahren viel mehr Erz als nöthig aufstürzte, so bekommt man immer Laugen von höchster Concentration.

Beim Liegen an der feuchten Luft verwittern die Erze und erhitzen sich; der Pyrit oxydirt sich zu Ferrosulfat und endlich zu Ferrisulfat, neben dem sich auch etwas Aluminiumsulfat bildet. Diese Salze, sowie die schon vorher vorhandenen löslichen Bestandtheile, werden durch Wasser aus den oben erwähnten Rinnen ausgelaugt. Die braune Lauge, welche durchschnittlich 18° B., mitunter bis 23° B. zeigt, verweilt einige Zeit in dem Laugenbottich, wo sie durch den Luftzutritt etwas abdunstet und sich höher oxydirt. Sie wird nun in den Sudhütten in gedeckten, gemauerten Pfannen mit Oberfeuer auf 40° B. concentrirt; die Aschen- und Rußtheilchen lagern sich in Absatzgefäßen ab und die klare Lauge wird weiter in Eisenkesseln bis zur Syrupsdicke eingedampft. Man läßt sie dann auf den Boden der Sudhütte fließen, wo sie zu rohem Vitriolstein oder Rohstein erstarrt. Dieser ist eine harte, blaßgrüne oder gelbgrüne Substanz, welche noch viel Ferrosulfat und Krystallwasser enthält. Der Rohstein wird in Flammenöfen noch weiter erhitzt, um ihn zu entwässern und möglichst in Ferrisulfat überzuführen, was freilich im Großbetriebe nie vollständig zu erreichen ist. Der calcinirte Vitriolstein ist somit wesentlich wasserfreies Ferrisulfat. Er ist von gelblich weißer Farbe, löst sich in Wasser fast ohne Rückstand mit rothgelber Farbe und reagirt stark sauer. Er enthält immer noch ein wenig Ferrosulfat und in wechselnden Mengen die Sulfate von Aluminium, Magnesium und Calcium.

In Littau ist ein disponibles Erzquantum von 138 Mill. Centner; bisher wurden 6 Mill. gefördert. In Weißgrün wurden 1851 93 000 Centner gefördert. Die Vitriolsteinerzeugung aus den drei Orten zusammen betrug 1872 circa 60 000 Centner. Für 1 Centner Vitriolstein braucht man 6 bis 20 Centner Vitriolschiefer.

Der calcinirte Vitriolstein kommt in die Oleumhütten; er liefert verschiedene Quantitäten von Vitriolöl, nämlich früher nur 33 Proc., jetzt 40 bis 50 Proc.

Die Oleumbrennerei wird in den aus den technologischen Werken bekannten Galeerenöfen betrieben. Die Firma J. D. Starck besitzt zu Bras, Kasnau, Bykov und Davidsthal 12 Oleumhütten mit zusammen 120 Oefen.

Der calcinirte Vitriolstein wird in Quetschwerken zerkleinert und in die aus feuerfestem Thon angefertigten Oleumkolben eingetragen. Auf jeder Seite des Galeerenofens befinden sich vier Reihen von je 34 Kolben über einander, die in der Mitte mit den Böden fast an einander stoßen. Zu oberst bilden 34

große Retorten eine fünfte Reihe; diese sind an beiden Seiten offen, gehen quer durch den ganzen Ofen und haben an jeder Seite eine Vorlage. Ebenso ist an jeden kleineren Kolben eine thönerne Vorlage von solcher Größe gelegt, daß dieselbe das Product von vier bis fünf auf einander folgenden Destillationen zu fassen vermag. Der Hals der Vorlage ist an der Mündung enger, wird daher in den Kolbenhals hineingeschoben und die Fugen werden mit Thon verstrichen. Ein Galeerenofen dieser Art faßt daher 272 kleine und 34 große Oleumkolben und 340 Vorlagen. Der untere Theil des Ofens, in dem Feuerraum, Rost und Aschenfall untergebracht sind, ist aus solidem Mauerwerk aufgeführt; der obere Theil besteht aus einer leichten, durchbrochenen Wölbung, durch deren Oeffnungen die Hälse der Kolben so gesteckt werden, daß sie keiner weiteren Stütze bedürfen. Die untere Reihe der Vorlagen liegt auf dem Mauerwerk des Ofens; die oberen Reihen liegen auf hölzernen Latten.

Die Beschickung der Kolben beträgt durchschnittlich $1^1/_2$ Pfund und wird mit einer löffelartigen Blechschaufel ausgeführt. Jährlich werden 724 000 Stück Kolben und 40 000 Stück Vorlagen verbraucht; früher das Doppelte. Sie kommen in den eigenen Töpfereien der Hütten auf drei bis fünf Kreuzer zu stehen.

Das wasserfreie Ferrisulfat zerfällt bei der Destillation bekanntlich in Eisenoxyd und flüchtiges Schwefelsäureanhydrid. Beim Beginne der Destillation wird die Temperatur langsam gesteigert, so daß erst nach etwa vier Stunden die unterste Kolbenreihe auf Rothgluth gelangt. In dieser Periode sind die Kolben noch offen und wird fast alles Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt. Bei gesteigerter Hitze erscheinen sodann in der Mündung der Kolben Wasserdämpfe und schweflige Säure, herrührend von Aluminiumsulfat und noch übrigem Ferrosulfat. Hierauf kommen dicke weiße Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welche den richtigen Zeitpunkt zum Anlegen der Vorlagen bezeichnen. Das Oleum wird bekanntlich entweder als variables Gemenge von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäure, oder aber als Lösung von Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) in Schwefelsäure betrachtet; da jedoch der Vitriolstein möglichst vollständig entwässert wird, so muß die erforderliche Menge Wasser in den Vorlagen vorgeschlagen werden, um das Schwefelsäureanhydrid zu absorbiren und in Oleum zu verwandeln. Es kann dies entweder durch Anwendung von Regenwasser oder von englischer Schwefelsäure geschehen. Im ersteren Falle giebt man in die Vorlage 15 Loth Wasser und es ist ein vier- bis fünfmaliger Brand mit eben so oft erneuter Kolbenfüllung erforderlich, um die gewöhnliche Concentration des Oleums von 79° B. zu erreichen. Füllt man die Vorlagen mit englischer Schwefelsäure von 66° B., so ist nur ein drei- bis viermaliger Brand nöthig, um Oleum von bis 80° B. zu erzeugen.

Wenn das Oleum die nöthige Concentration erlangt hat, was man meist an der Schnelligkeit erkennt, mit der ein eingetauchter Holzspan verkohlt wird, so füllt man es in thönerne Flaschen über und überläßt es durch acht Tage der Ruhe, wobei sich die mechanisch mit fortgerissenen Verunreinigungen als Bodensatz abscheiden, von dem die klare Säure abgezogen wird. Zur Erhöhung des specifischen Gewichtes wendet man manchmal einen Zusatz von Natriumsulfat an, der jedoch von den Consumenten entschieden perhorrescirt wird [wie kaum nöthig

zu bemerken!]. Beim Vorſchlagen von engliſcher Schwefelſäure nimmt das Oleum auch die bekannten Verunreinigungen deſſelben auf, was in gewiſſen Fällen bei der Anwendung nicht zu überſehen iſt.

Der Rückſtand, der ſich nach vollendeter Deſtillation in den Kolben vorfindet, geht als Caput mortuum, Colcothar, Engel- oder Engliſchroth, Polirroth; die Arbeiter bezeichnen es ſchlechtweg als Farbe (barva). Im Jahre 1872 erzeugte man im Ganzen aus 58 561 Ctr. Vitriolſtein 34 410 Ctr. (= 58,4 Proc.) Oleum und 19 732 Ctr. (= 33½ Proc) Caput mortuum. [Der Widerſpruch zwiſchen der Ausbeute von 58,4 und der oben angegebenen von 40 bis 50 Proc. erklärt ſich wahrſcheinlich durch die vorgeſchlagene engliſche Schwefelſäure, welche in den 58,4 Proc. mit enthalten iſt.]

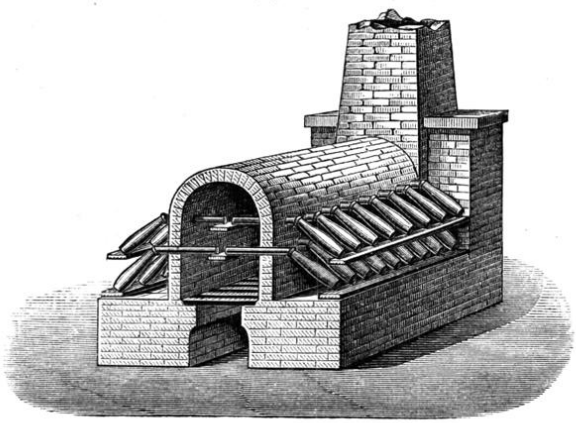
Das glühende Caput mortuum wird nach jedem Brand mit Kratzen aus dem Kolben herausgezogen und zeigt verſchiedene Farbennüancen, je nach der Hitze, der er ausgeſetzt war. In den unteren Kolbenreihen iſt es dunkler, in den oberen heller gefärbt. Anfangs fand dieſes Nebenproduct nur unbedeutenden Abſatz als ordinäre Farbe oder Polirmittel; Starck gelang es aber, dieſen Werth zu vervierfachen und den Abſatz von 5000 Ctr. (im Jahre 1832) auf 20 000 Ctr. (im Jahre 1872) zu erhöhen, welche in 19 Nüancen und 41 Sorten in den Handel kommen und namentlich in Hamburg zum Schiffsanſtrich verwendet werden. Die Verarbeitung des Caput mortuum zur Handelswaare geſchieht in der Fabrik zu Bras, in der Weiſe, daß man es in einer Feinmühle mit franzöſiſchen Steinen zerkleinert und nochmals, mit Kochſalzzuſatz, bei ſorgfältig geregelter Temperatur ausglüht. Hierbei erfährt das Product eine verſchiedene Behandlung je nach der erwünſchten Farbennüance. Die gelbe Nüance erhält man bei 2 Proc. Salzzuſatz nach einſtündigem Glühen und allmäligem Auskühlen in verſchloſſenem Raume; die braune bei 4 Proc. Salzzuſatz; die violette bei 6 Proc. Salzzuſatz nach ſechsſtündigem, allmälig verſtärktem Glühen und raſcher Abkühlung.

Das Ausglühen geſchieht in langen Thonröhren, ähnlich den Oleumkolben, die in Galeerenöfen in fünf Reihen über einander angeordnet ſind, ſo daß jeder Ofen mit 60 Stück Röhren beſchickt wird. Die Operation iſt inſofern nicht ohne Schwierigkeit, als das Caput mortuum leicht verbrennt, d. h. dunkelbraun wird, wo es dann als Farbe geringen Werth beſitzt. Die Regulirung der Temperatur in den Oefen iſt daher von beſonderer Wichtigkeit und erfordert viel Umſicht und Uebung des Werkmeiſters und der Arbeiter. Das beſte Caput mortuum (*F*) iſt in den zwei oberſten Röhrenreihen enthalten. Nach der Abkühlung wird es geſiebt und auf Schlämmherden geſchlämmt. Sodann werden durch Mengung der obengenannten Hauptnüancen und des Rohproductes mit einander in verſchiedenen Mengenverhältniſſen die verſchiedenen, zwiſchen Gelb, Purpurroth und Dunkelviolett gelegenen Nüancen des Handels erzeugt, auf Trockenherden getrocknet und verpackt. — So weit der Bericht von Jahn.

Die Kleinheit der zur Zerſetzung des Vitriolſteins gebräuchlichen Kolben, und die damit zuſammenhängende Vervielfältigung deſſelben, erklären ſich daraus, daß bei größerem Durchmeſſer der Apparate die Hitze zu ungleichmäßig durchdringen, und großen Verluſt durch Ueberhitzung des einen, und unvollſtändige Erhitzung eines anderen Theiles der Beſchickung hervorrufen würde.

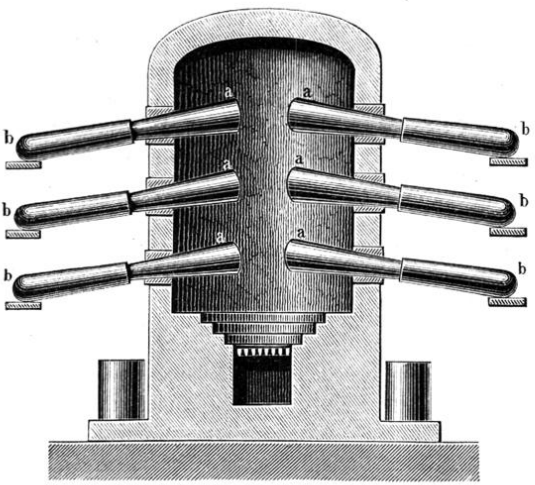
Die folgenden Zeichnungen von Galeerenöfen sind mit der vorhergegangenen Beschreibung nur darin nicht in Uebereinstimmung, daß statt fünf Reihen von Retorten nur zwei, resp. drei Reihen vorhanden sind. Fig. 391 (aus Knapp's

Fig. 391.



chem. Technologie) zeigt einen zweireihigen Ofen in perspectivischer Ansicht, Fig. 392 (aus Kerl-Stohmann's Chemie) einen dreireihigen Ofen im Querdurchschnitt. In beiden Fällen ist irriger Weise der Kolben- (Retorten-) Hals in

Fig. 392.



die Vorlage hineinreichend gezeichnet, während umgekehrt der Vorlagenhals in den Kolbenhals hineinragt, so daß der Kitt nicht in die Vorlage fallen kann. Die Kolben sind birnenförmig, 25 cm lang, am Boden 7 cm, in der Mitte 11 cm, an der Mündung 8 cm weit, mit einer Wandstärke von 11 bis 14 mm. Die

Vorlagen haben ungefähr dieselbe Form, sind aber länger und an ihrer Mündung enger. Das Lutum besteht aus Thon und Sägespänen. Jeder Brand dauert 36 Stunden; das Ende erkennt man daran, daß die Vorlagen kalt werden. Man läßt dann das Feuer ausgehen, läßt 12 Stunden abkühlen, zerbricht den erhärteten Kitt durch einige Schläge mit einem eisernen Werkzeug und nimmt die Vorlagen ab. Der Inhalt der Vorlage wird nicht eher in die bekannten, mit Schraubenstöpseln verschlossenen Steinkrüge ausgeleert, als bis die Säure die nöthige Stärke erreicht hat, also erst nach vier- bis fünfmaligem Gebrauche (siehe oben); die Kolben werden dagegen jedesmal durch Auskratzen von dem Caput mortuum gereinigt und durch Anschlagen geprüft, ob sie noch gut erhalten oder gesprungen sind. Im letzteren Falle werden sie ausgewechselt; die Destillation beginnt dann sofort mit einer neuen Beschickung. Man mußte früher bei jeder Destillation in einem Ofen von 288 Retorten 30 neue Kolben und 3 neue Vorlagen einbringen; jetzt hat man weniger Abgang. Als Feuerungsmaterial dient gut getrocknetes Holz oder Braunkohlen.

Payen giebt folgende Aufstellung für 100 kg Oleum:

250 kg Vitriolstein	14	Frcs.	— Ct.
2000 kg Braunkohle	3	„	— „
Arbeitslohn	8	„	— „
4 Kolben und 4 Vorlagen (?)	2	„	— „
Zinsen	1	„	80 „
	28	Frcs.	80 Ct.
125 kg Rückstand, Werth	2	„	— „
Selbstkosten von 100 kg Oleum . . .	26	Frcs.	80 Ct.

Diese Berechnung ist mit allem Vorbehalt aufzunehmen und wird heutigentags nicht mehr gelten.

Manche Säure aus böhmischem Vitriolstein ist schwarz und muß dann durch Zusatz von etwas Salpetersäure wieder entfärbt werden, was ihren Werth verringert, weil man die Salpetersäure nicht wieder ganz entfernen kann.

Die Mittheilung von Stolba (Fischer's Jahresber. 1885, S. 316) fügt zu dem Bekannten nicht viel Neues. Wir führen hier nur die Angabe an, daß im Jahre 1884 die in dem Pilsener District dargestellte Menge Oleum 4349 Tons betrug, wobei 38 Arbeiter beschäftigt waren; ferner folgende Analysen:

1. Vitriolstein.

Ferrisulfat	50,17	Natriumsulfat	0,11
Aluminiumsulfat	11,94	Kaliumsulfat	0,13
Ferrosulfat	1,35	Schwefelsäure	1,49
Magnesiumsulfat	1,17	Kieselsäure	9,10
Calciumsulfat	0,33	Spuren von Mn, As, P_2O_5	—
Kupfersulfat	0,20	Wasser	23,31
			99,30

2. Caput mortuum.

Eiſenoxyd	74,62	Schwefeltrioxyd	5,17
Thonerde	12,53	Kieſelſäure	1,17
Magneſia	3,23	Kupferoxyd	0,20
Kalk	0,82	Waſſer	1,30
			99,04

Aus beſonderer Quelle kann ich hinzufügen, daß unter den günſtigſten Bedingungen das Ausbringen aus 100 Thln. Vitriolſtein, mit 52 bis 54 Thln. SO_3, kaum 36 Thle. Schwefelſäureanhydrid von 95 bis 96 Proc. beträgt, ſelbſtredend aufgelöſt in der in den Vorlagen enthaltenen Säure.

Eine wichtige Verbeſſerung in der Fabrikation von rauchendem Vitriolöl nach dem böhmiſchen Verfahren iſt von R. Schuberth vorgeſchlagen worden (Deutſch. Pat. Nr. 52 000). Nach ihm iſt die Bildung von Schwefeldioxyd die Haupturſache des Verluſtes, welcher im beſten Falle immer noch 30 Proc. des Geſammtanhydrids beträgt und bei Anwendung großer Retorten oder Oefen ſogar ſämmtliches vorhandene SO_3 zerſtören kann. Dies kommt von der längeren Berührung von freiem SO_3 mit den glühenden Retortenwänden, und gerade dieſer Umſtand hat bisher das böhmiſche Verfahren auf die Verwendung kleiner Gefäße beſchränkt, was großen Aufwand an Brennſtoff und Thonretorten mit ſich bringt, wie auch die Nothwendigkeit der Verwendung vieler gelernter Arbeiter, und noch andere Nachtheile, z. B. das Entweichen von Säuredämpfen in die Atmoſphäre, nach ſich zieht. Alles dies vermeidet man, wenn man die Zerſetzung der Sulfate im luftverdünnten Raume vor ſich gehen läßt, wobei die Dämpfe immer abgeſaugt werden. Man kann dies ſowohl mit aus dem böhmiſchen Schiefer enthaltenen Vitriolſtein, als auch mit künſtlich erhaltenen Eiſenſulfaten ausführen. Die Operation wird in einer horizontalen, flachen Thonretorte mit einem eiſernen Mundſtück, ähnlich demjenigen der Gasretorten, ausgeführt. Dieſes Mundſtück enthält eine Oeffnung zum Beſchicken und Entleeren und eine in einer Stopfbüchſe gleitende Rührkrücke; wenn dieſe nicht im Gebrauch iſt, wird ſie nach der Vorderſeite hin zurückgezogen, um aus dem erhitzten Theile der Retorte herauszukommen. Ueber dem Ofen befindet ſich ein gußeiſernes Rohr, welches eine paſſende Filtrirſubſtanz für die Gaſe enthält, wie Glas- oder Thonſcherben, Asbeſt, Glaswolle u. dergl. Dieſes Gasfilter ſteht einerſeits mit der Retorte, und andererſeits mit einer gußeiſernen Luftpumpe in Verbindung. Die von dieſer Pumpe aus der Retorte und durch das Filter hindurch abgeſaugten Dämpfe werden durch einen ſtehenden gußeiſernen Cylinder gedrückt, welcher mit Thonfutter verſehen iſt und eine Anzahl von durchlöcherten Schalen enthält, auf denen zehnprocentiger Platinasbeſt ausgebreitet iſt. Dieſer Apparat wird durch die Abhitze des Retortenofens erhitzt und dient zur Regenerirung des Schwefelſäureanhydrids aus den kleinen Mengen von SO_2 und O, welche ſich in der Retorte bilden. Von hier ſtreichen die Dämpfe in gußeiſerne Condenſationsapparate, wo ſie von ſtarker Schwefelſäure aufgenommen werden, wobei die Condenſation durch Druck unterſtützt wird. Während der Operation wird das Sulfat in der Retorte mehrmals umgekrählt; aber während dies geſchieht, wird

die Luftpumpe ſtehen gelaſſen, damit kein Staub abgeſaugt wird. Die Luftverdünnung verurſacht eine raſche Zerſetzung des Ferriſulfats mit nur geringer Bildung von SO_2; der Apparat iſt ſehr leiſtungsfähig, und der Brennſtoffverbrauch geringer als früher. Der Rückſtand wird nicht überhitzt, wie dies bei den unteren Reihen der Galeerenöfen ſtattfindet, und eignet ſich daher beſſer zur Verwendung als Malerfarbe; aus demſelben Grunde kann man ihn auch zur Darſtellung von neuem Ferriſulfat gebrauchen. — Wenn man Natriumſulfat verwenden will, ſo giebt man der Retorte einen vertieften, mit Platina ausgefütterten Boden. Dieſer wird ein- für allemal mit Natriumſulfat beſchickt; indem man Schwefelſäure von 60° B. (71° D.) hinzugiebt, wird Biſulfat gebildet, welches man (gerade wie man es im Falle des Ferriſulfats thut) zuerſt erhitzt, ohne die Verbindung mit den Condenſationsapparaten herzuſtellen, bis alles Waſſer ausgetrieben iſt und Dämpfe von SO_3 und SO_2 auftreten, worauf man die Verbindung herſtellt und die Erhitzung fortſetzt. Den Rückſtand in der Retorte behandelt man wieder mit gewöhnlicher Schwefelſäure und benutzt ihn ſomit immer wieder von Neuem. (Wie man ſieht, iſt das Verfahren von Schuberth nicht nur zur Aufarbeitung von böhmiſchem Vitriolſtein, ſondern auch zur Darſtellung von Oleum aus gewöhnlicher Schwefelſäure beſtimmt, gehört alſo inſofern auch in den nächſten Abſchnitt. Man vergleiche übrigens Neale's Patent weiter unten.)

Die Säure, welche in der Fabrikation des künſtlichen Alizarins und zur Darſtellung vieler anderen künſtlichen Farbſtoffe gebraucht wird, muß noch reicher an Anhydrid ſein, als das beſte Oleum, wie es früher von Böhmen kam. Dieſe ſogenannte „feſte Schwefelſäure“ ſtellten ſich die Alizarinfabrikanten früher meiſt ſelbſt dar, indem ſie das Oleum in gußeiſernen Retorten erhitzten und das entweichende Anhydrid in einem anderen Theile der Säure auffingen, welche in eiſernen, vor Luftzutritt völlig geſchützten Vorlagen enthalten war (Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch d. Chem. 1877, **1**, 288); neuerdings wird ihnen jedoch eine feſte Säure mit 40 bis 45 Proc. SO_3 geliefert, welche faſt reine Pyroſchwefelſäure vorſtellt; ferner auch noch reichere, theils flüſſige, theils feſte Producte (vergl. darüber die Tabelle am Ende dieſes Capitels). Solche, ſowie ſogar reines Anhydrid werden ſchon längſt ſowohl von den Starck'ſchen Werken aus Vitriolſtein, als auch aus gewöhnlicher Schwefelſäure nach den neueren, unten zu beſchreibenden Methoden fabricirt.

Die Fabrikation von Schwefelſäureanhydrid und rauchendem Vitriolöl aus künſtlich dargeſtellten Sulfaten.

Man kann behufs Erzeugung von Schwefeltrioxyd aus Sulfaten zwei Wege einſchlagen, nämlich entweder ſolche Sulfate verwenden, welche bei hinreichend niedriger Temperatur Schwefeltrioxyd abſpalten, oder aber zu denjenigen Verbindungen greifen, welche zwiſchen Schwefeltrioxyd und den Sulfaten in der Mitte ſtehen, nämlich den Pyroſulfaten vom Typus:

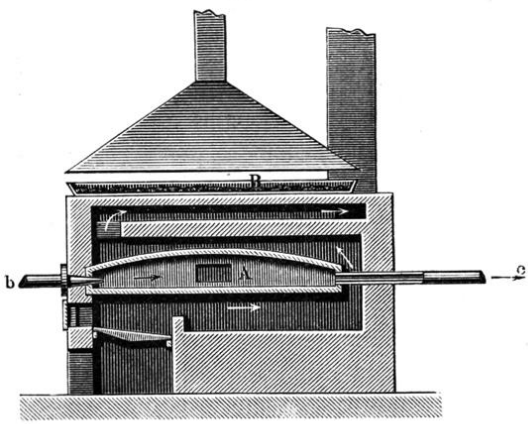
$$RO—SO_2—O—SO_2—OR.$$

Der einzige Vertreter der ersten Classe ist das normale Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$. Allerdings werden auch viele andere Sulfate, wie das von Aluminium, Zink, Kupfer u. s. w. durch Hitze zersetzt; aber in allen Fällen mit Ausnahme des Eisens findet die Zersetzung erst bei einer Temperatur statt, bei welcher das SO_3 selbst sich schon ganz oder doch größtentheils in SO_2 und O spaltet. So giebt z. B. das Zinksulfat, welches sich beim Rösten der Blende so leicht bildet, bei lebhafter Rothgluth ZnO, SO_2 und O, aber kein SO_3. Dagegen wird Ferrisulfat schon bei dunkler Rothgluth zersetzt, so daß das abgegebene SO_3 noch nicht zerfällt, nach der Reaction:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Freilich kann man diese Reaction nie ganz vollständig durchführen, da es unmöglich ist, den ganzen Inhalt des Zersetzungsapparates genau auf die geringste erforderliche Temperatur zu bringen; ein erheblicher Theil der Masse wird zu hoch erhitzt und überdies wird viel von dem ursprünglich frei gewordenen Schwefeltrioxyd in Berührung mit den heißeren Theilen der Mischung oder den Wänden des Apparates überhitzt, so daß ein Theil der SO_3 sich stets in SO_2 und O spaltet und so verloren geht (wenn man nicht die Wiedervereinigung dieser beiden Gase auf anderem Wege hervorbringt, vgl. oben S. 774).

Fig. 393.



Diese beiden Umstände, weniger als die Schwierigkeit, Ferrisulfat billig genug darzustellen, haben gegen die anscheinend so leichte Nachahmung des böhmischen Verfahrens gewirkt, welche darin besteht, daß man Eisenoxyd mit gewöhnlicher starker Schwefelsäure behandelt, die Mischung erhitzt, bis alles Wasser verjagt ist und trockenes Ferrisulfat entstanden ist, und die Erhitzung bei höherer Temperatur fortsetzt, wobei das sich dann entwickelnde Schwefelsäureanhydrid condensirt wird, während der Rückstand von Eisenoxyd immer wieder von Neuem benutzt wird (vergl. auch Cl. Winkler, unten S. 782). Dieses Verfahren ist nicht vortheilhaft erfunden worden, und auch für die von Schuberth angegebene Abänderung desselben (S. 774) stehen praktische Erfahrungen noch aus.

Es ist jedoch möglich, daß das folgende Verfahren lohnender ist, da unter den besonderen Umständen des Falles die Säure nichts kostet (oder sogar weniger als nichts, insofern man sonst die Mühe ihrer Beseitigung hat) und unter den betreffenden örtlichen Umständen auch die Kosten des Brennstoffes äußerst gering sind. Ragosine und Dworkowitsch (Deutsch. Pat. Nr. 43 453)

verwenden nämlich die theerige Abfallſäure, welche bei der Reinigung von rohem Petroleum in ſehr großen Mengen entſteht, und welche bis zu 90 Proc. freie Säure enthält. Sie miſchen dieſe mit Eiſenoxyd, wobei eine ſtarke Reaction eintritt, ein Theil des Waſſers entweicht und ſogar eine Abkühlung zuweilen nothwendig wird, da die Zerſetzung des Sulfats ſchon bei 150° beginnt. Die entſtehende feſte Maſſe wird gemahlen, getrocknet und auf 300 bis 500° erhitzt. Fig. 393 zeigt den dafür angewendeten Ofen. In die ſehr niedrige Muffel *A* wird durch die Düſe *b* trockene Luft eingepreßt und die ſchweren Anhydriddämpfe werden durch *c* abgezogen. Die abziehenden Feuergaſe dienen zur Trocknung der Maſſe in der Pfanne *B*.

Einige haben vorgeſchlagen, Eiſenvitriol anzuwenden, welcher bei der Röſtung baſiſches Ferriſulfat, $Fe_2O(SO_4)_2$, giebt; aber dies verſpricht von vornherein noch weniger Erfolg, als wenn man mit Fe_2O_3 und H_2SO_4 anfängt, und die von Schemfil gemachten Berechnungen (Franz. Pat. vom 2. Dcbr. 1869; Monit. Scient. 1870, p 492) ſind ganz werthlos.

Magneſiumſulfat in Form von Kieſerit oder calcinirtem Bitterſalz wurde von Sonſtadt vorgeſchlagen (Engl. Pat. vom 3. März 1875). Man ſollte damit genau wie bei Ferriſulfat verfahren. Dies geht aber nicht an, da Magneſiumſulfat beim Glühen meiſt SO_2 und O, und nur ſehr wenig SO_3 giebt (Wagner's Jahresber. 1876, S. 327).

Natriumpyroſulfat, $Na_2S_2O_7$, iſt verhältnißmäßig leicht zu erzeugen, indem man das leicht darſtellbare Biſulfat, $NaHSO_4$, ſo lange erhitzt, bis das chemiſch gebundene Waſſer ausgetrieben iſt: $2\,NaHSO_4 = H_2O + Na_2S_2O_7$. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerſetzt ſich das Pyroſulfat und giebt Schwefelſäureanhydrid ab:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3,$$

während normales Natriumſulfat zurückbleibt und immer wieder von Neuem verwendet werden kann. Hierauf ſind verſchiedene Vorſchläge gegründet worden.

Prelier hat vorgeſchlagen (Engl. Pat. vom 29. Juni 1847; Knapp, chem. Technologie **1**, 2, 367), rauchende Schwefelſäure auf folgende Weiſe zu bereiten, welche in Frankreich im Großen befolgt worden ſein ſoll [kaum nachhaltig!]. 100 Thle. Natriumſulfat (calcinirtes Glauberſalz) werden mit 2 Thln. Kaliumſulfat und 2 Thln. Gyps in Retorten aus Sandſtein (?) gebracht und mit der erforderlichen Menge concentrirter Schwefelſäure übergoſſen, um Biſulfate zu bilden, welche dann ſpäter in Pyroſulfate, $Na_2S_2O_7$, übergehen. Dann heizt man an, worauf anfangs ſäuerliches Waſſer, dann Schwefelſäure von 40°, von 50°, von 66° und endlich rauchende Schwefelſäure kommt. Das Letztere erkennt man daraus, daß die in Waſſer fallenden Tropfen des Deſtillates ein ziſchendes Geräuſch verurſachen; man legt alsdann eine mit engliſcher Schwefelſäure beſchickte Vorlage vor. Dieſe Säure kann Natriumſulfat enthalten. Der Retortenrückſtand wird natürlich immer wieder zu gleichem Zwecke benutzt.

Wallace erhielt am 30. Mai 1876 ein engliſches Patent auf das Erhitzen von Natriumbiſulfat in thönernen Retorten; das entſtehende Anhydrid (reſp. rauchende Vitriolöl) wird in Krügen aus gleichem Materiale aufgefangen,

deren zur Aufnahme des Leitungsrohres durchbohrter Deckel durch eine einfache Platte ersetzt werden kann; man kann auf diese Weise die Säure im Auffangegefäße selbst transportiren und vermeidet die Verbreitung der Säuredämpfe beim Umgießen. Die zuerst übergehenden Dämpfe, aus wässeriger Schwefelsäure bestehend, fängt man besonders auf. Das Natriumsulfat bleibt in der Retorte und wird durch Eintragen von Schwefelsäure immer wieder in Bisulfat verwandelt, so daß man continuirlich arbeiten kann.

[Die Erfahrung scheint bewiesen zu haben, daß die Darstellung von rauchender Schwefelsäure durch einfaches Erhitzen von saurem Natriumsulfat in der eben erwähnten Weise nicht mit Vortheil auszuführen ist. Man muß das Pyrosulfat so hoch erhitzen, daß nur wenig SO_3 unzersetzt übrig bleibt; auch kostet dies zu viel Brennmaterial.]

Der Vorschlag, rauchende Schwefelsäure durch Austreiben aus Natriumsulfat mit Borsäure zu erhalten (Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., 6, 156), scheint nie ausgeführt worden zu sein.

Leichter als aus Natriumpyrosulfat soll man rauchende Schwefelsäure aus Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat zusammen erhalten, nach Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 3110, vom 5. März 1878). $MgSO_4$ wirkt auf $Na_2S_2O_7$ noch erheblich unter Rothgluth, wobei sich ein Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ bildet und SO_3 frei wird. Statt des Na kann K, statt des Mg können andere Metalle, welche Vitriole mit 7 Aequ. bilden, eintreten. Man stellt das Pyrosulfat wie gewöhnlich aus Sulfat und Schwefelsäure, das wasserfreie $MgSO_4$ durch Erhitzen von Bittersalz dar, und bringt das $MgSO_4$ in das eben geschmolzene $Na_2S_2O_7$ ein. Beim stärkeren Erhitzen wird dann SO_3 frei. Das zurückbleibende Doppelsalz $MgSO_4 + Na_2SO_4$ wird mit Wasser behandelt und die beiden Salze werden nach bekanntem Verfahren getrennt, um wieder zur Darstellung des Anhydrids zu dienen. Der Werth des Verfahrens für die Praxis soll darin liegen, daß die Entbindung des Anhydrids bei so niedriger Temperatur stattfindet, daß dazu Apparate aus allen überhaupt in Betracht kommenden Materialien angewendet werden können, ohne daß erhebliche Abnutzung stattfinde, und außerdem in der Ausbeute, welche bei guter Ausführung bis zur theoretischen gesteigert werden könne.

Nach Versuchen, welche wiederholt in des Verfassers Laboratorium angestellt wurden, erfolgt allerdings bei Zusatz von Magnesiumsulfat die Entwickelung des Anhydrids bei viel niedrigerer Temperatur, und ist die Ausbeute viel größer als bei Anwendung von Natriumbisulfat für sich allein. Ein Zusatzpatent von Wolters (Nr. 6091, vom 13. Octbr. 1878) enthält eine Vereinfachung (welche der Verfasser bei seinen Versuchen schon als ganz selbstverständlich angewendet hatte); nämlich statt die nach der Destillation bleibende Doppelverbindung durch Krystallisation in ihre Bestandtheile zu zerlegen, wird das Salz gepulvert und ohne Weiteres mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erhitzen geht zunächst Wasser fort und dann kommt das Anhydrid. Hierbei muß 1 Aequ. Säure auf 2 Aequ. Salz angewendet werden, da sonst die Hälfte der Säure wasserhaltig übergeht. Das nach der Destillation zurückbleibende Salz ist ein Doppelsalz von der Formel $Na-SO_4-Mg-SO_4-Na$.

In großem Maßstabe scheint das Magnesiumsulfatverfahren von Wolters keinen Erfolg gehabt zu haben, wohl aber ein weiteres Patent desselben Erfinders vom Jahre 1881 (Deutsch. Pat. Nr. 12 295). Hiernach stellt man Natriumpyrosulfat in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen von Bisulfat, $NaHSO_4$, bis zur Austreibung des Wassers dar. Setzt man nun zu dem Pyrosulfat eine große Menge Schwefelsäuremonohydrat, so entsteht eine Zersetzung nach der Formel:

$$Na_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + SO_3.$$

Das SO_3 wird abdestillirt und das Bisulfat zum Wiederbeginn des Processes benutzt. Dieses Verfahren wird in einigen Fabriken wirklich ausgeübt.

Ein weiteres Patent von Wolters (Deutsch. Pat. Nr. 15 639) zeigt, daß beim Erhitzen eines Gemisches von pyroschwefelsaurem Alkali mit concentrirter Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen sich eine Kruste von Schwefeleisen bildet, welche fest anhängt und der Säure während der Destillation Widerstand leistet, so lange als Natriumbisulfat in der Retorte vorhanden ist.

H. Schulze (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2705) hat eine ausführliche Arbeit über die Pyrosulfate veröffentlicht, von welcher hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden kann. Trockenes Kaliumsulfat oder Natriumsulfat absorbiren SO_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung; aber zur Bildung eines vollständigen Kaliumpyrosulfats muß höhere Temperatur angewendet werden, nämlich Tränken mit SO_3 und Abdestilliren des Ueberschusses bei 100 bis 120°. Das in ähnlicher Weise behandelte Natriumsalz enthält nur 85 Proc. $Na_2S_2O_7$. Auch viele andere Basen geben pyroschwefelsaure Salze. Die Methode von Berzelius zur Darstellung solcher Salze, nämlich Erhitzung der Bisulfate, gab keine guten Resultate; ein besseres Ergebniß wird durch Erhitzen der Sulfate mit Chlorsulfonsäure erhalten, von welcher man einen, später wieder abzudestillirenden Ueberschuß anwendet. Die Reaction ist:

$$K_2SO_4 + SO_3HCl = K_2S_2O_7 + HCl.$$

(Leider kommt man bisher zu der Chlorsulfonsäure gerade durch SO_3, weshalb dieses Verfahren sich kaum zu technischer Verwerthung eignen dürfte.)

Ein sehr gutes Verfahren zur Darstellung von pyroschwefelsaurem Natron ist dasjenige von Baum (Deutsch. Pat. Nr. 40 696). 240 kg Natriumbisulfat, oder aber 142 kg neutrales Sulfat und 98 kg Schwefelsäuremonohydrat, werden in eine gußeiserne Retorte gegeben, welche mit Rührwerk versehen und mit einer Luftpumpe verbunden ist. Die letztere wird in Betrieb gesetzt, um die Luft zu verdünnen, und die Retorte wird zuerst auf 260°, später unter fortwährendem Umrühren fünf bis acht Stunden lang auf 300 bis 320° erhitzt. Das meiste Wasser geht zwischen 260 und 280° fort, wenn die Luftverdünnung auf 500 bis 600 mm Quecksilbersäule gestiegen ist; die Erhitzung auf 320° erfolgt nur, um die Reaction ganz sicher zu Ende zu führen. Es ist zweckmäßig, zwischen die Retorte und Luftpumpe einen Kühler einzuschalten, der durch ein Glasrohr mit einer Vorlage verbunden ist. Wenn man kein Wasser mehr in diesem Glasrohr herablaufen sieht, so ist die Reaction beendigt und die geschmolzene Masse wird ausgegossen, worauf sie zu Kuchen von reinem Pyrosulfat erstarrt (vergl. Schuberth's Verfahren, S. 774).

Die Verwerthung des in Schwefelkies-Röſtgaſen enthaltenen Schwefelſäureanhydrids.

Bekanntlich enthalten gewöhnliche Kiesofenröſtgaſe eine erhebliche Menge von Schwefelſäureanhydrid, welche zuweilen auf 10 Proc. der geſammten Säuren des Schwefels anſteigen kann; man kann dieſe Menge durch Verlängerung der Berührung mit rothglühendem Eiſenoxyd noch ſteigern, wie es S. 290 ff. ausführlich beſchrieben iſt. Dieſe Thatſache iſt von verſchiedenen Erfindern benutzt worden. Majert und Meſſel (Engl. Pat. Nr. 1201, 1878) leiten das Röſtgas durch concentrirte Schwefelſäure, welche das SO_3 abſorbirt und dadurch zu wirklichem Monohydrat, H_2SO_4, oder noch weiter gebracht werden kann; aber unzweifelhaft ſättigt ſich dieſe Säure auch mit SO_2, was ſie für viele Zwecke unbrauchbar machen dürfte.

Ein Verfahren, welches thatſächlich im Großen ausgeführt zu werden ſcheint, beſteht darin, daß man das Röſtgas der katalytiſchen Wirkung von feinvertheiltem Platina (ſ. u.) ausſetzt. In dieſem Falle vermehrt ſich das urſprünglich vorhandene SO_3 um das neugebildete, ſo daß die Condenſation leichter und lohnender wird. Aber das Röſtgas wird dabei erheblich ärmer und weniger geeignet zur Umwandlung in Schwefelſäure durch den gewöhnlichen Kammerproceß gemacht, was in Bezug auf die Rentabilität des Verfahrens nicht zu überſehen ſein wird.

Entwäſſerung der Schwefelſäure durch Metaphosphorſäure.

Nobel u. Fehrenbach (Deutſch. Pat. vom 3. Auguſt 1884) laſſen die Dämpfe von kochender concentrirter Schwefelſäure über Stücke von Metaphosphorſäure bei einer Temperatur von 320° ſtreichen. Die letztere hält das Waſſer mit einem Theile der Schwefelſäure zurück, während Dämpfe von Schwefelſäureanhydrid fortgehen und in der gewöhnlichen Weiſe condenſirt werden. Die Operation wird in einem Gefäße aus Glas oder Platin ausgeführt, welches in einem Sandbade ſteht, wobei die Schwefelſäuredämpfe durch ein beinahe auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr eingeführt werden. Die Dämpfe von SO_3 entweichen oben, das verflüſſigte Gemiſch von Phosphorſäure und Schwefelſäure läuft unten aus und wird durch Eindampfen und Erhitzen auf dunkle Rothgluth in Metaphosphorſäure zurückverwandelt. [Bisher kennt man kein Material, in dem ſich dieſes Verfahren ausführen ließe. Glas oder Platina widerſtehen der Wirkung von geſchmolzener Phosphorſäure nicht auf längere Zeit.]

Darſtellung von Schwefelſäureanhydrid und rauchender Schwefelſäure durch Syntheſe aus Schwefeldioxyd und Sauerſtoff.

Ohne auf die Frage einzugehen, wie man „katalytiſche Wirkungen“ wiſſenſchaftlich erklären könne, wollen wir mit dieſem Worte die Syntheſe von SO_3 aus SO_2 und O durch Vermittelung einer dritten Subſtanz bezeichnen, welche

am Ende des Proceſſes unverändert bleibt, obwohl es mehr als wahrſcheinlich iſt, daß dieſe „Contactſubſtanz“ irgend welche vorübergehende Zuſtandsänderung erleidet, die fortwährend wieder aufgehoben wird, ſo daß man eine ſolche Veränderung am Schluſſe nicht mit irgend welcher Sicherheit nachweiſen kann.

Phillips (der ſchon am 31. März 1831 ein engliſches Patent auf die Vereinigung von SO_2 und O durch glühendes Platin ꝛc. genommen hatte) und Magnus bemerkten 1832 (Pogg. Ann. **24**, 610), daß ein Gemenge von 2 Vol. Schwefligſäuregas und 1 Vol. Sauerſtoffgas, welches trocken unverändert bleibt, ſich bei Gegenwart von Waſſer allmälig verdichtet; bei Gegenwart von glühendem Platin aber ſehr ſchnell. Leitet man das feuchte Gemenge von SO_2 und O oder atmoſphäriſcher Luft durch eine ſchwach glühende Röhre, welche Platinſchwamm oder Platindraht enthält, ſo verdichtet ſich faſt ſämmtliche SO_2 zu Vitriolöl; lufttrockener Platinmohr verwandelt das Gemenge in rauchende Schwefelſäure (Döbereiner, ebend. S. 609). Magnus bemerkte ſogar die Bildung von etwas Schwefelſäure beim Durchleiten des Gemenges durch eine dunkel glühende, Glasſtücke haltende Röhre, und, in geringem Grade, durch eine leere Röhre; Mahla konnte dies allerdings nicht beſtätigen. Blondeau (Compt. rend. **29**, 405; Liebig, Jahresber. f. 1849, S. 641) fand, daß dunkel rothglühender thoniger Sand dieſelbe Eigenſchaft zeigte, wenn das feuchte Gemenge von SO_2 und O darüber geleitet wurde.

Die Bildung von Schwefelſäureanhydrid unter dieſen Umſtänden war ſchon von Phillips und Magnus bemerkt worden, und ging auch aus Döbereiner's Verſuch (ſ. o.) offenkundig hervor. Wöhler und Mahla fanden dann 1852 (Ann. Chem. Pharm. **81**, 255), daß zum gelinden Glühen erhitztes Kupferoxyd, Eiſenoxyd oder Chromoxyd, beſſer noch zuſammen gefälltes Chromoxyd und Kupferoxyd ſofort die Bildung dicker Nebel verurſachten. Platinſchwamm und Blech wirkten nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber weit unter der Glühhitze; Kupferſchwamm erſt nach oberflächlicher Oxydation. Wöhler's Reſultate regten zu verſchiedenen Verſuchen an, z. B. in den Hütten zu Oker, welche jedoch (nach Knocke, Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 144) reſultatlos blieben, weil der zur Umſetzung erforderliche Zeitaufwand zu bedeutend war. Ebenſo wenig Erfolg hatte Schneider's im Jahre 1848 hochgeprieſenes Verfahren mit platinirtem Bimsſtein (Dingl. polyt. Journ. **107**, 159, 363; **109**, 354), ſowie die Verſuche auf der Muldener Hütte von Plattner (Die metallurgiſchen Röſtproceſſe, S. 339) und von Reich (Dingl. polyt. Journ. **217**, 230), wobei glühender Quarz als Contactſubſtanz benutzt wurde. Genau daſſelbe Verfahren iſt noch einmal von Piria (Cimento **2**, 293; Liebig's Jahresbericht für 1859, S. 308) vorgeſchlagen worden, augenſcheinlich nur zur Laboratoriumsdarſtellung von Schwefeltrioxyd, da man die ſchweflige Säure dazu aus Natriumſulfit und verdünnter Schwefelſäure entwickeln, und nicht atmoſphäriſche Luft, ſondern Sauerſtoffgas anwenden ſollte. Kuhlmann nahm noch einmal ein Patent auf dieſelbe Sache (1858), ebenſo wie Laming (4. September 1848; Dingl. polyt. Journ. **112**, 281; **113**, 128), Robb (Engl. Pat. 26. März und 2. April 1853), Truemann (desgl. 2. Mai 1854), Schmerfahl und Bouck (desgl. 24. Januar 1855) ꝛc.

Die meiſten der erwähnten Vorſchläge hatten zum Zweck, den Bleikammerproceß durch einen vermeintlich einfacheren und billigeren zu erſetzen, und ſtrebten nicht die Bildung von Schwefelſäureanhydrid oder rauchendem Vitriolöl als ſolchen, ſondern diejenige von gewöhnlicher Schwefelſäure an. So ſollte z. B. nach Phillips (ſ. o.) ſchweflige Säure, erzeugt durch Verbrennung von Schwefel, gemengt mit einem Ueberſchuſſe von atmoſphäriſcher Luft, vermittelſt eines Gebläſes durch eine ſtark erhitzte, faſt rothglühende Röhre von Gußeiſen getrieben werden, in der ſich Platinſchwamm oder feiner zuſammengewundener Platindraht befindet; die gebildete dampfförmige Schwefelſäure wird mit dem Stickſtoff und der überſchüſſigen Luft in einen langen, mit Kieſelſteinen gefüllten, aufrechten Bleicylinder unten eingeführt, in welchem beſtändig Waſſer herabfließt, welches die Schwefelſäuredämpfe condenſirt. Gerade um an dem theuren Platin zu ſparen, ſchlug Piria mit Platinſalz imprägnirten und dann geglühten Bimsſtein vor, und die meiſten anderen oben Erwähnten wollen mit anderen poröſen Körpern ganz ohne Platin auskommen. Aber alle dieſe Verſuche nahmen ein ungünſtiges Ende; die Reaction erwies ſich als zu langſam und unvollkommen, und völlig außer Stande, mit der gewöhnlichen Bleikammermethode zu concurriren.

Anders konnte die Sache liegen, wenn es ſich nicht mehr darum handelte, mit der Bleikammermethode für gewöhnliche Schwefelſäure, ſondern mit der Vitriolſteinmethode für rauchende Schwefelſäure zu concurriren oder gar Schwefelſäureanhydrid ſelbſt auf fabrikmäßigem Wege darzuſtellen. Das letztere war bis vor etwa 15 Jahren eine ganz unbekannte Induſtrie; ebenſo wird die rauchende Schwefelſäure in Böhmen factiſch ganz genau ſo wie ſchon ſeit mehr als einem Jahrhundert gemacht, mit enormem Aufwande an Arbeit, Brennmaterial, Raum, Gefäßen und in ganz kleinem, nur durch Wiederholung der Apparate vergrößertem Maßſtabe. Trotzdem, daß dieſe Umſtände und das Gebundenſein an das Vorkommen des Vitriolſchiefers die Fabrikation der rauchenden Schwefelſäure allmälig auf eine einzelne Firma in Böhmen beſchränkt haben, wie oben ausgeführt, hatte ſich gerade neuerdings deren Gebrauch ungemein vergrößert, indem zu den früheren, relativ unbedeutenden Verwendungen andere, wie die Reinigung des Erdwachſes, die Fabrikation einer Menge von organiſchen Sulfoſäuren als Zwiſchenproducten für verſchiedene künſtliche Farbſtoffe ꝛc. kamen, und es war mit Beſtimmtheit voraus zu ſagen, daß dieſes ſo kräftige chemiſche Agens ein Artikel von eminenter techniſcher Bedeutung werden würde, ſobald das Monopol ſeiner Erzeugung gebrochen ſein und es zu billigerem Preiſe in den Handel kommen würde. Es iſt das große Verdienſt von Clemens Winkler, dieſe Frage im Jahre 1875 durch eine bahnbrechende Arbeit (Dingler's polyt. Journ. **218**, 128; Wagner's Jahresber. f. 1875, S. 296) in den Vordergrund gebracht zu haben, und es ſei zunächſt Winkler's Aufſatz auszüglich wiedergegeben.

Winkler ſchlug zunächſt vor, um die Rentabilität der Oleumerzeugung nicht mehr von localen Verhältniſſen, wie dem Vorhandenſein von Vitriolſchiefer, abhängig zu machen, Vitriolſtein durch Behandlung von gemahlenem Caput mortuum mit concentrirter Schwefelſäure darzuſtellen (vergl. oben S. 776). Dieſe beiden Körper vereinigen ſich ſchon bei gelindem Erwärmen zu einer gelblichweißen, harten Maſſe von Ferriſulfat. Der Waſſergehalt der Schwefelſäure

gelangt durch die Reactionswärme von selbst zur Verdampfung, ohne besondere Entwässerung des Productes, wenn man mit nicht zu kleinen Mengen operirt und ungefähr 1 Thl. Eisenoxyd auf 1,8 Thle. Schwefelsäure anwendet. Will man die 66grädige Säure durch Kammersäure ersetzen, so erhärtet auch das Gemenge von dieser mit Eisenoxyd bei längerem Erhitzen unter Verdampfung des vorhandenen Wassers zu Vitriolstein. Das Caput mortuum läßt sich auch durch irgend ein anderes Eisenoxyd, z. B. Abbrände von reinem Schwefelkies, ersetzen; doch müssen diese fein gemahlen sein. Das Eisenoxyd wird dann beim Destilliren des Vitriolöles zurückgewonnen und kann beliebig oft zur Darstellung von Vitriolstein benutzt werden.

Die Oleumdestillation selbst ist aber ein für den Massenbetrieb wenig geeigneter Proceß. Der umfängliche Apparat und die Schwierigkeit der Handhabung schrecken nicht mit Unrecht vor einer Verpflanzung desselben zurück. Eine Verallgemeinerung der Oleumfabrikation kann nur stattfinden, wenn man das Schwefelsäureanhydrid nicht mehr durch Erhitzen gewisser wasserfreier Sulfate, sondern direct aus schwefliger Säure und Sauerstoff durch Contactwirkung darstellt. Die Möglichkeit hierzu ist vorhanden (wie schon im Obigen erwiesen); es kommt aber darauf an, die tauglichste Contactsubstanz anzuwenden. Dies ist unbedingt fein zertheiltes Platin, welches man bei seiner Kostspieligkeit zweckmäßig auf eine große, an sich indifferente Oberfläche vertheilt, wodurch seine Wirksamkeit auch erhöht wird. Am meisten empfiehlt sich dazu der sogenannte platinirte Asbest, welchen man erhält, wenn man weichen, lose gefilzten Asbest mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid durchfeuchtet, ihn dann in Salmiaklösung eintaucht und nach dem Trocknen glüht. Von weit geringerem Effect sind andere poröse und mit Platin imprägnirte Contactsubstanzen, wie Bimsstein oder poröser Porzellanthon.

Die Einwirkung des erhitzten platinirten Asbestes auf ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff kann unter Umständen eine äußerst kräftige, von reichlicher Anhydridbildung begleitete sein, aber sie ist es nicht beim Vorhandensein anderer, als Verdünnungsmittel wirkender, indifferenter Gase, wie es folgende Versuche zeigten. Der platinirte Asbest war von weicher, wolliger Beschaffenheit, sein Platingehalt betrug 8,5 Proc. Er wurde in einer Schicht von 30 cm Länge und 12 mm Dicke, in einer im gelinden Glühen erhaltenen Glasröhre, angewendet. Das getrocknete Gasgemisch trat an einem Ende des Glasrohres ein, passirte den Asbest in mäßig raschem Strome und wurde am anderen Ende zuerst in Wasser und dann in einer Lösung von Natriumcarbonat aufgefangen. Es wurden nun von 100 Gewthln. angewendeter schwefliger Säure in SO_3 übergeführt bei Anwendung

1.	eines Gemisches von reiner SO_2 und reinem O	73,3 Gewthle.
2.	„ „ „ „ SO_2 und Luft	47,4 „
3.	„ Gases mit 4 Vol. Proc. SO_2, erhalten durch Verbrennung von Schwefel in einem Luftstrome	11,5 „

Es vermindert sich also die Wirkung des platinirten Asbestes, und vermuthlich auch diejenige aller übrigen Contactsubstanzen, in dem Maße, in dem

die Verdünnung der ſchwefligen Säure durch andere indifferente Gaſe zunimmt, als welche auch überſchüſſiger Sauerſtoff oder ſchweflige Säure ſelbſt über das ſtöchiometriſche Verhältniß von SO_2 zu O hinaus wirken muß.

Nun iſt es aber bekannt, daß die gewöhnliche engliſche Schwefelſäure bei ſtarker Glühhitze in ſchweflige Säure, Sauerſtoff und Waſſerdampf zerfällt. Von dieſen läßt ſich der Waſſerdampf leicht und vollſtändig condenſiren und es bleibt dann ein Gemenge von SO_2 und O in genau dem zur Bildung von SO_3 nöthigen Verhältniſſe zurück. Auf dieſe Weiſe konnte alle Beimiſchung indifferenter Gaſe vermieden, und die SO_2 und O auf dem Wege der Contactwirkung wieder vereinigt, alſo die hydratiſche Schwefelſäure indirect in waſſerfreie übergeführt werden. Um dieſes experimentell durchzuführen, diente folgender Apparat. Ein ſchmiedeeiſernes Rohr wurde innen mit einem Gemenge von Chamotte und Waſſerglas überzogen, dieſes eingebrannt, das Rohr mit Porzellanſtücken gefüllt, in einem Kohlenofen zum ſtarken Glühen erhitzt und durch ein zweiſchenkeliges, in einen Kork am Ende des Rohres eingeſetztes, Trichterrohr Schwefelſäure von 66° B. (84° T.) ſtetig eingetropft. Der Zufluß derſelben wurde durch eine mit Schraubenquetſchhahn verſehene, Mariotte'ſche Flaſche regulirt. Indem die entſtehenden Schwefelſäuredämpfe das mit Porzellanſtücken gefüllte, hellroth glühende Rohr durchzogen, zerſetzten ſie ſich, wenn auch nicht ganz, in SO_2, O und H_2O. Letzteres wurde durch ein mit Bimsſtein gefülltes, mit concentrirter Schwefelſäure durchtränktes Gefäß zurückgehalten, zugleich mit unzerſetzt gebliebener Schwefelſäure. Das übrig gebliebene trockene Gemiſch von SO_2 und O trat in ein langes, erſt horizontal laufendes, dann abwärts gebogenes Glasrohr, deſſen horizontaler Theil mit platinirtem Asbeſt loſe gefüllt war, während der verticale Schenkel in eine mit concentrirter Schwefelſäure gefüllte Vorlage einmündete. Hierauf folgte eine zweite eben ſolche und eine dritte, mit Sodalöſung zur Abſorption der SO_2 gefüllte. Sowie der platinirte Asbeſt mit Hülfe eines Gasofens zum gelinden Rothglühen gebracht war, bemerkte man die Bildung von Schwefelſäureanhydrid, welches ſich zum Theil in feſtem Zuſtande in der Rohrleitung ablagerte. Die Operation verlief regelmäßig, ohne beſondere Ueberwachung. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde der Verſuch unterbrochen, und der Inhalt der erſten Vorlage vollſtändig in rauchende Schwefelſäure umgewandelt gefunden. Es zeigte ſich, daß von der angewendeten Schwefelſäure überhaupt 93 Proc. zerſetzt wurden, und von der zerſetzten 78 Proc. wieder zu SO_3 vereinigt worden waren.

Zur Ausführung dieſes Verfahrens im Großen ſchlug Winkler folgenden Apparat vor: Zur Zerſetzung der engliſchen Schwefelſäure ſolle ein Ofen mit thönernen Retorten dienen, ähnlich den Gasretorten, vorn und hinten eingemauert. Dieſe ſind mit groben Stücken von Quarz, Chamotteſteinen, Tiegelſcherben und dergleichen gefüllt und tragen vorn das gewöhnliche Mundſtück mit dem Gasabzugsrohre, hinten eine Welter'ſche Trichterröhre von Schmiedeeiſen. Durch dieſe fließt, während der Ofen ſich in ſtarker Rothgluth befindet, in continuirlichem Strahle Schwefelſäure von 66° B. (84° T.) ein (vielleicht würde auch eine ſchwächere Säure genügen) und kommt in dem glühenden Raume ſofort zur Verdampfung und Zerlegung. Stehende Retorten dürften vielleicht noch

zweckmäßiger ſein. [Auch dürfte es möglicherweiſe vortheilhafter ſein, die Schwefelſäure in beſonderen Gefäßen zu verdampfen. D. Verf.] Das auf ſolchem Wege in gleichförmigem Strome erhaltene Gemenge von SO_2, O und Waſſerdampf wird aus den verſchiedenen Retorten einem als Vorlage dienenden Hauptrohre zugeführt und gelangt von da in den Condenſator, in welchem ſich die größte Menge des Waſſerdampfes nebſt der mitgeriſſenen Schwefelſäure verdichtet. Dieſer würde zweckmäßig aus einem Syſteme von Bleiröhren mit Luft- oder Waſſerkühlung beſtehen, analog den Condenſatoren der Gasfabriken. Die hier abfließende, etwa 15 bis 20° B. (11 bis 16° D.) haltende und ſtark mit ſchwefliger Säure beladene Schwefelſäure ſollte in den Kammerproceß zurückgehen. Das Gasgemiſch wird nun in einem Koksthurme durch einen Regen von Schwefelſäure von 60° B. (71° D.) getrocknet, oder wenn nöthig, durch zwei ſolcher Thürme. Das Gasgemiſch kann ſo getrocknet der Wirkung des glühenden Asbeſtes ausgeſetzt werden, von welchem 50 bis 100 kg, enthaltend 4 bis 8 kg Platin, ſchon für einen ziemlichen Großbetrieb genügen würden. Eine Verringerung der Contactwirkung, wie man ſie mit der Zeit befürchtet hat, könnte nur durch Aſche, Staub, Ruß und dergleichen eintreten, von welchen hier nicht die Rede ſein kann; auch ließe ſich das Platin, wenn es einmal nöthig werden ſollte, einfach und billig ausziehen und wieder auf neuen Asbeſt übertragen. Die Wirkung des platinirten Asbeſtes auf das Gemenge von ſchwefliger Säure und Sauerſtoff beginnt ſchon bei kaum ſichtbarer Glühhitze, und deshalb wird ſich bei der Operation im Großen die Wärme der aus dem Schwefelſäure-Zerlegungsofen abziehenden Schürgaſe verwenden laſſen. Man läßt dieſe durch einen muffelförmigen Raum ſtreichen, welcher auf den erſten Ofen aufgeſetzt iſt, und in den man mehrere aus feuerfeſtem Thon dargeſtellte und mit Porzellanglaſur verſehene Röhren einlegt, die loſe mit platinirtem Asbeſt gefüllt ſind, und in welchen das Gasgemiſch, nachdem es den Trockenthurm verlaſſen, eintritt. Das ſofort entſtehende Schwefelſäureanhydrid führt man durch weite, ebenfalls glaſirte Thonröhren ab und kann es entweder als ſolches in einer Bleikammer verdichten, oder in Schwefelſäure löſen, um dieſe rauchend zu machen. Soll letzteres geſchehen, ſo läßt man die Dämpfe des Anhydrids in einen bleiernen, mit gezahnten Bleidächern ausgefüllten Thurm treten, durch den ein ſteter Regen von Säure von 66° B. (84° D.) rieſelt; man bemißt den Säurezufluß derartig, daß die Säure den Thurm in rauchendem Zuſtande verläßt und gleich auf Ballons zum Verſandt gefüllt werden kann. Möglicherweiſe erfordert auch dieſe letzte Arbeit die Anwendung mehrerer Thürme, die dann zweckmäßig über einander zu ſtellen wären, damit die Säure ſelbſtthätig von einem zum anderen fließen und ſich ſo allmälig ſättigen kann. Sollte nun endlich die Vereinigung von SO_2 und O auch im Großen nicht vollſtändig erfolgen, ſo kann man den Reſt des Gasgemiſches in die Bleikammer einführen, wo es in der gewöhnlichen Weiſe von ſelbſt zur Verdichtung gelangt.

Hieran ſchließt Winkler die Bemerkung, daß das Gemenge von ſchwefliger Säure und Sauerſtoff ebenſo gut durch ſtarkes Erhitzen von Vitriolſtein oder anderen waſſerfreien Sulfaten in großen Deſtillationsgefäßen, z. B. in Zinkmuffeln, erzeugt und durch platinirten Asbeſt in Schwefelſäureanhydrid über-

geführt werden kann. Man würde dabei allerdings Rückſtände haben, aber andererſeits das Trocknen der Gaſe erſparen, und jedenfalls die jetzigen Uebelſtände der Oleumdarſtellung vermeiden. [Ein ganz ähnlicher Vorſchlag, wie der letzte, allerdings unweſentlichſte, Theil des Winkler'ſchen, iſt ſchon 1847 von Prelier gemacht worden S. 777.]

Um dieſelbe Zeit wie Winkler kamen auch Squire und Meſſel auf die Idee, jene beiden wohlbekannten Reactionen, die Spaltung von Schwefelſäure in H_2O, SO_2 und O, und die Wiedervereinigung von SO_2 und O mit einander zu verbinden. Das von ihnen genommene engliſche Patent datirt vom 18. September 1875 und wurde erſt im März 1876 veröffentlicht, während Winkler's Unterſuchung, welche nicht nur ſelbſtredend ſchon einige Zeit vorher angeſtellt, ſondern auch niedergeſchrieben worden war, in der Octobernummer von Dingler's polyt. Journal im Jahre 1875 erſchien. Das Zuſammentreffen zwiſchen dem Patente von Squire und Meſſel mit den Vorſchlägen Winkler's, das ſich ſogar auf verſchiedene Einzelheiten erſtreckte, iſt allerdings ſehr merkwürdig; aber die oben gegebenen Daten erweiſen, daß ſie wirklich beide unabhängig von einander auf jene damals ſozuſagen in der Luft ſchwebende Idee kamen. Doch finden wir einen wichtigen Unterſchied. Squire und Meſſel ſchlugen, gleich ſo vielen ihren Vorgängern, noch immer platinirten Bimsſtein vor, während Winkler zeigte, daß Asbeſt dem Bimsſtein oder allen anderen Stoffen in Bezug auf möglichſt feine Vertheilung des Platins und ſomit auf größtmögliche Oberflächenwirkung weit überlegen iſt. Während vermuthlich (ſoweit man dies bei der in dieſem Induſtriezweige beobachteten ſtrengen Geheimhaltung wiſſen kann) die übrigen Theile der Vorſchläge beider Erfindungen, namentlich auch die Darſtellung des Gemenges von SO_2 und O durch Zerſetzung von H_2SO_4, nirgend mehr ausgeführt werden, ſcheint Winkler's Vorſchlag, als Contactſubſtanz Platinasbeſt anzuwenden, allenthalben angenommen worden zu ſein.

In einer ſpäteren Veröffentlichung (Dingl. polyt. Journal **223**, 409) erwähnt Winkler, daß Debray (Les Mondes 1876, Nr. 3) gegen ſein Verfahren einwende, es eigne ſich nicht für eine fabrikmäßige Erzeugung von Oleum, wegen der großen Schwierigkeiten, welche die Herſtellung von Sauerſtoff durch Zerlegung von Schwefelſäure in hoher Temperatur, und die geringe Haltbarkeit der Gefäße darböten. Weder metallene noch irdene Gefäße vermöchten den Schwefelſäuredämpfen zu widerſtehen; ſelbſt Platin zeige Durchläſſigkeit für Gaſe bei ſolcher Temperatur, und werde ſowohl durch die directe Einwirkung der Flamme als durch die Verunreinigungen der Schwefelſäure ſelbſt beſchädigt. Dagegen ſagt nun Winkler, er habe ohne Schwierigkeit mit eiſernen Röhren zur Zerſetzung der Schwefelſäure gearbeitet, und man könne ſelbſt irdene Gefäße verwenden, wenn man die Schwefelſäure nicht ohne Weiteres in die glühende Zerſetzungsretorte einfließen laſſe, ſondern an der Einführungsſtelle eine dicke poröſe Unterlage von Thonerde oder Eiſenoxyd anwende, in welchem die Säure verſickert, um gleich darauf zur Verdampfung zu gelangen. Debray erwähnt ſelbſt, daß man im Laboratorium der École normale mit einem Platinrohre von 120 cm Länge und 25 cm Durchmeſſer 3 kg Schwefelſäure per Stunde habe zerſetzen können, ohne zu erwähnen, ob eine Füllung von Porcellan- oder Ziegelſtücken

vorhanden war. In einem Zerſetzungsgefäße von der Größe einer Leuchtgasretorte würde man mindeſtens das fünffache, alſo 15 kg per Stunde zerſetzen können, in einem Ofen von fünf Retorten danach 75 kg ſtündlich oder 1800 kg täglich, was bei einem Ausbringen von 75 Proc. des Anhydrids = 1000 kg von dieſem oder durch Auflöſen in engliſcher Schwefelſäure 2500 kg Oleum ergeben würde; vier ſolcher Oefen würden die ganze damalige Production von 3000 Tonnen Vitriolöl jährlich beſchaffen.

So viel man von anderer Seite hören kann, ſind es freilich die beiden von Debray erwähnten Schwierigkeiten, und namentlich die bei der Zerſetzung der Schwefelſäure, welche dem Verfahren in den Weg traten. Nach mündlicher Mittheilung von Dr. Majert iſt das Verfahren von ihm ſelbſt zu Schlebuſch und anderweitig in folgender Weiſe ausgeführt worden. Zur Zerſetzung der Schwefelſäure in SO_2, O und H_2O dienten ſtehende Retorten aus Thonmaſſe, angefertigt aus einer Miſchung von 3 Thln. Chamottebrocken von Erbſengröße mit 1 Thl. belgiſchem feuerfeſten Thon von vorzüglichſter Beſchaffenheit, glaſirt mit einer Maſſe, welche bei der herrſchenden Temperatur eben zäh, aber durchaus nicht flüſſig wird, ſo daß etwa entſtehende Sprünge ſich von ſelbſt ausfüllen. Die Retorten waren ſtehend, befanden ſich ganz im Feuer, und hatten oben und unten hydrauliſche Verſchlüſſe, den oberen für die Einlaufröhren der Säure, den unteren für die Retortenwandung in dem feſten (von den Gasabzugsröhren durchbrochenen) Boden; die Dichtung dieſer Verſchlüſſe wurde durch geſchmolzenes Glas bewirkt. In der erſten Retorte ſtand ein Cylinder, in den die Schwefelſäure aus einem Platinröhrchen einfloß, ſo daß ſie alſo die Retortenwandung gar nicht berührte; hier verdampfte ſie und wurde theilweiſe ſchon in dem ringförmigen Raume zwiſchen Cylinder und Retorte, vollſtändig aber erſt in der zweiten Retorte zerſetzt, in welche die Gaſe gelangten. Zur Leitung diente ein doppelt knieförmiges Rohr, welches mit ſeinen ſenkrechten Schenkeln die unteren feſten Böden beider Retorten durchbrach, und deſſen horizontaler Theil, mitten im Feuer liegend, von einer zur anderen führte. Oben aus der zweiten Retorte gingen die Gaſe in einen Condenſator zur Niederſchlagung des meiſten Waſſers, dann in einen Trockenthurm und hierauf in den Contactapparat, beſtehend aus gußeiſernen Retorten, gefüllt mit Drahtnetzen, auf welchen der platinirte Asbeſt lag. (Die betreffende Fabrik iſt längſt eingegangen.)

Angerſtein (Deutſch. Pat. Nr. 26959) beſchreibt einen eigenen Apparat zur Zerſetzung der Schwefelſäure, in welchem dieſe von unten eingeführt, in einer flachen Platinſchale verdampft und in mit Ziegelbrocken gefüllten Thonröhren zerſetzt wird, die von außen durch Generatorgas unter Hochdruck auf ſehr hohe Temperatur erhitzt werden.

Squire (Deutſch. Pat. Nr. 4285 vom 3. März 1878) führt concentrirte Schwefelſäure in Form eines Staubregens vermittelſt eines comprimirten Gasgemiſches von ſchwefliger Säure und Sauerſtoff in einen rothglühenden, mit trockenem Dampf gefüllten, mit hohlen Ziegeln ausgeſetzten Thurm ein. Die Zerſetzungsproducte (ſchweflige Säure, Sauerſtoff und Waſſer) werden in einem horizontalen geſchloſſenen Canale durch eine Bleipfanne u. dergl. geleitet, wo ſich das Waſſer durch Abkühlung condenſirt, während die Wärme der Gaſe die in der

Pfanne befindliche Schwefelſäure concentrirt und von ſchwefliger Säure befreit. Eine weitere Condenſation findet in Kühlröhren ſtatt, und ſchließlich werden die Gaſe in einem Koksthurme durch Schwefelſäure getrocknet, die eben in der oben erwähnten Bleipfanne wieder concentrirt und von ſchwefliger Säure befreit wird. Wenn die Temperatur der Zerſetzungskammer zu ſehr ſinkt, ſo wird die Operation unterbrochen, die Kammer wieder mit Dampf ausgeſpült und der Erwärmungsproceß wiederholt. Das trockene Gasgemiſch von SO_2 und O wird in einem beſonders erhitzten, mit einem Pyrometer verſehenen Apparate, nämlich einer außen aus Gußeiſen und innen aus Mauerwerk hergeſtellten Kammer mit auf- und abſteigenden Canälen zu SO_3 vereinigt, wo es platinirtem Asbeſt begegnet, indem es zwiſchen Ziegelſteinen einen langen Weg zurückzulegen hat. Die Anhydriddämpfe werden durch ſtärkſte Schwefelſäure in einem gußeiſernen Thurme abſorbirt, der mit übereinanderſtehenden Schalen von eigenthümlicher Form ausgeſetzt iſt. Die Patentausſprüche ſind: 1. Einbringung der Schwefelſäure in Form eines Staubregens vermittelſt beſonders verdichteter ſchwefliger Säure und Sauerſtoffs in beſtimmten Verhältniſſen. 2. Ausſpülung des Apparates mit Dampf vor der Einſpritzung der Schwefelſäure, um alle Verbrennungsproducte zu entfernen, und nach derſelben, um alle Zerſetzungsproducte nach den Condenſationsapparaten zu leiten. 3. Bekleidung der Zerſetzungskammer und der nöthigen Backſteincanäle mit Bleiplatten, um Lecke zu verhindern und event. ſelbſt unter Druck arbeiten zu können. 4. Conſtruction der Verbindungskammer, durch welche die Gaſe gezwungen werden, zwiſchen der äußeren und inneren Kammer zu circuliren und ſich zu erhitzen, ehe ſie mit dem platinirten Asbeſt in Berührung kommen, und wodurch die innere Kammer ſehr gleichförmig erhitzt wird. 5. Conſtruction des Abſorptionsthurmes durch Aufbau eines Syſtemes von gußeiſernen oder thönernen Schalen ꝛc. (Die Patentbeſchreibung enthält Abbildungen und noch mehr Einzelheiten.)

Die Zerſetzung der Schwefelſäure durch Hitze behufs Darſtellung eines paſſenden Gemiſches von SO_2 und O ſcheint überall aufgegeben worden zu ſein, in Folge der hohen Koſten und des großen Verſchleißes der Apparate. Vermuthlich ſind in vielen Fällen gewöhnliche Pyritofengaſe das Material, aus welchem Schwefelſäureanhydrid gemacht wird (vergl. S. 780), und zwar jedenfalls ſtets vermittelſt Platinasbeſt in einer oder der anderen Form. Zweifelsohne brauchen die verſchiedenen Fabriken ſehr verſchiedene Apparate und Einzelheiten des Verfahrens, aber hiervon iſt nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen und wir müſſen uns auf Auszüge aus den Patentſchriften beſchränken.

Rath (Deutſch. Pat. Nr. 22118) läßt Kiesofengaſe zur Abſcheidung des meiſten Waſſers durch einen Kühlapparat gehen, der aus einer großen Zahl ſenkrechter, in kaltem Waſſer ſtehender Bleiröhren beſteht, bei einer nicht über 125 mm in der Secunde gehenden Geſchwindigkeit. Mittelſt eines Ventiles kann man Luft zulaſſen. Aus dem Kühler gehen die Gaſe durch einen mit 60 grädiger Säure geſpeiſten Koksthurm. Um hier vollſtändig getrocknet zu werden, darf die Geſchwindigkeit des Gasſtromes 63 mm nicht überſchreiten. Von hier werden die Gaſe durch eine Pumpe abgeſaugt und durch eine Anzahl von eiſernen, mit Thon gefütterten Retorten geleitet, welche die Contactſubſtanz enthalten und auf eine, zwiſchen dunkler und heller Rothgluth ſtehende Temperatur

erhitzt werden. Die Zahl und Größe dieser Retorten muß so gewählt werden, daß die Geschwindigkeit der Gase nicht 63 mm übersteigt. Das sich hier bildende Schwefelsäureanhydrid wird entweder in flüssiger Form in Weißblechgefäßen verdichtet, welche in einem auf 25 bis 30° erwärmten Orte stehen, oder man läßt es in gußeiserne, mit Schwefelsäurehydrat gefüllte, auf 25° gehaltene Gefäße gehen. Besondere Vorsichtsmaßregeln werden für Gase erfordert, welche Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe enthalten.

J. Neale (Engl. Pat. vom 14. März 1876) will wasserfreie, einfach resp. zweifach schwefelsaure Salze von Eisen, Zink, Thonerde oder Natron (vorzugsweise Eisen oder Natron) in thönernen Retorten oder Muffeln erhitzen und das bei ihrer Zersetzung entstehende Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder eine andere Substanz, wie Chromoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd, leiten, welche die Mischung zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen kann. Letzteres soll dann für sich aufgefangen oder durch Vorlegen von gewöhnlicher Schwefelsäure auf rauchendes Vitriolöl benutzt werden. (Vergl. Schuberth, S. 774.)

Scheurer-Kestner (Compt. rend. **99**, 876) behauptet, daß beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Thln. wasserfreien Calcium- oder Magnesiumsulfats mit 1 Thle. Eisenoxyd auf helle Rothgluth sämmtliches Schwefelsäureanhydrid ausgetrieben werde, zuerst als solches, später in SO_2 und O zersetzt. Bei einer Mischung von 175 Thln. Gyps mit 100 Thln. Flußspath und Eisenoxyd findet die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur (derjenigen des Bunsenbrenners) statt und das SO_3 wird dann nicht zu SO_2 und O dissociirt.

Ohne Zweifel wird die Vereinigung von SO_2 und O durch Berührung mit Platina sehr bedeutend erleichtert, wenn beide Gase, oder doch wenigstens eines derselben, in reinem Zustande vorhanden sind. Da reines Schwefeldioxyd, frei von allen fremden Gasen, durch das Verfahren von Schröder und Hänisch (S. 263) erhalten werden kann, so läßt sich hierauf ein entsprechendes Verfahren zur SO_3-Darstellung gründen, worauf dieselben Erfinder ein Patent genommen haben, das sich in der Praxis vollkommen bewährt hat (Deutsch. Pat. Nr. 42215). Ein Gemisch von Schwefeldioxyd mit Luft in bestimmten Verhältnissen wird bei dunkler Rothgluth unter Druck über Platinasbest geleitet, wodurch für die Gase eine große Berührungsfläche zugleich mit langer Dauer der Berührung erreicht wird. Der Druck befördert die chemische Reaction auch dadurch, daß er die activen Gasmolecüle näher zusammenbringt. Ein Gasgemisch von 25 Proc. SO_2 und 75 Proc. Luft ist für den Vorgang am passendsten; die Mischung der Gase wird gleichzeitig mit ihrer Compression durch einen Doppelcylindercompressor bewirkt, dessen beide Cylinder Querschnitte im Verhältnisse von 1 : 3 haben, so daß der eine derselben dreimal so viel Luft, als der andere Schwefligsäureanhydrid pumpt. Die comprimirten Gase treffen in dem Leitungsrohre zusammen, gehen in eine Gaskammer und dann in den Verbindungsapparat. Dieser besteht aus horizontalen, schmiedeeisernen, in einem Ofen eingemauerten Cylindern von ziemlich engem Durchmesser und hinreichend starkwandig, um bei niedriger Rothgluth einen Druck von mehreren Atmosphären auszuhalten; sie sind mit auf eigenthümlichem Wege dargestelltem, besonders wirksamem Platinasbest

gefüllt. Der Druck (meiſt zwei bis drei Atmoſphären) wird durch ein an dem gemeinſchaftlichen Austrittsrohre angebrachtes Ventil geregelt. Hier wird die meiſte SO_2 in SO_3 umgewandelt, und damit ſich das letztere nicht ſchon in den Röhren oder dem Ventile in feſter Form abſetzt, ſind die aus dem Ofen herausragenden Theile von einer bleiernen Dampfſchlange umgeben. Sollte trotzdem durch Kryſtalliſation von SO_3 eine Verſtopfung eintreten, ſo hebt der Druck in der Gaskammer ein Ventil, welches um etwa eine Atmoſphäre mehr als das Austrittsventil belaſtet iſt. Aus letzterem gehen die übrigen Gaſe durch Vorlagen, in denen die SO_3 ſich in feſter Form abſetzt oder durch concentrirte Schwefelſäure zurückgehalten wird. Die noch vorhandene SO_2 wird von dem Stickſtoff durch Waſſerabſorption getrennt und wieder verwendet. [Dieſes Verfahren ſcheint eines der beſten der jetzt wirklich im Gebrauche ſtehenden zu ſein.]

In einer großen Fabrik ſoll Schwefelſäureanhydrid in folgender Weiſe dargeſtellt werden. Reines Schwefeldioxyd, wie es außer nach der Schröder-Häniſch-Methode auch auf den anderen S. 262 beſchriebenen Wegen dargeſtellt werden kann, wird mit der erforderlichen Menge Luft gemengt, das Gemiſch in einem Röhrenſyſteme auf die zur Reaction erforderliche Temperatur erhitzt und dann in einen Apparat geleitet, der mit niedergeſchlagenem Platinſchwarz imprägnirte Thonkugeln enthält (ähnlich einem Deacon-Apparat zur Chlordarſtellung). Dieſer braucht gar nicht erhitzt, ſondern nur möglichſt vor Abkühlung geſchützt zu werden, da das Gasgemenge ja ſchon heiß ankommt und durch die Reaction $SO_2 + O = SO_3$ noch mehr Wärme entwickelt wird.

Sogar der Stickſtoff wird vollſtändig ausgeſchloſſen, wenn man das Schwefeldioxyd mit reinem Sauerſtoff erzeugt. Dies iſt zuerſt von Meſſel (Engl. Pat. vom 15. Januar 1878) vorgeſchlagen worden. Nach ihm ſoll man Schwefel mit Sauerſtoff verbrennen, welcher durch Elektrolyſe von angeſäuertem Waſſer mit Hülfe von dynamo-elektriſchen Maſchinen gewonnen wird. Die entſtehende ſchweflige Säure wird mit ſo viel Ueberſchuß von Sauerſtoff, als zur Oxydation bis SO_3 nothwendig iſt, in einen Gasbehälter geleitet, und aus dieſem werden die Gaſe bei erhöhter Temperatur über Platinſchwamm, platinirten Asbeſt, Chromoxyd, Eiſenoxyd oder Kupferoxyd geleitet; das entſtehende Anhydrid wird für ſich aufgefangen oder in Schwefelſäure abſorbirt. Durch Anwendung zweier Gasbehälter wird der Proceß continuirlich. Der zu gleicher Zeit entſtehende elektrolytiſche Waſſerſtoff wird zu Heizzwecken oder nach Carburirung zu Leuchtzwecken verbraucht.

Dieſes Verfahren muß jedenfalls zu theuer geweſen ſein, da die elektrolytiſche Darſtellung des Sauerſtoffs zu hoch kommt. Als dieſes Gas durch die Entwickelung des Brin'ſchen Verfahrens billiger wurde, ſchlug ich ſelbſt vor (in einem auf den Namen Ellice-Clark genommenen Patente, Engl. Pat. Nr. 3166, 1888), ſolchen Sauerſtoff in ähnlicher Weiſe wie oben zu verwenden, derart, daß keine äußere Erhitzung erforderlich wäre und kein Gas irgend welcher Art verloren ginge. Ich gebe hier keine genauere Beſchreibung oder Zeichnung meines Apparates, da es ſich herausgeſtellt hat, daß die Beimiſchung von Stickſtoff nicht, wie man früher glaubte, die vollſtändige Oxydation der SO_2 verhindert, wenigſtens wenn letztere in concentrirter Form vorhanden und eine genügend

active Contactsubstanz gegeben ist; damit fällt aber der Vorzug des reinen Sauerstoffs von gewöhnlicher Luft dahin.

O. von Gruber (Deutsch. Pat. Nr. 27726) will SO_3 aus Kammerkrystallen (Nitrosylschwefelsäure) machen, indem er sie mit trockener Luft und Schwefeldioxyd bei höherer Temperatur behandelt und die frei werdenden Salpetergase wiedergewinnt.

Theerige Abfallsäure, wie sie bei der chemischen Reinigung von Petroleum, Paraffin u. s. w. erhalten wird, soll nach J. D. Starck (Engl. Pat. Nr. 12028, 1889) in folgender Art auf SO_3 verwerthet werden, welche von dem Verfahren von Nagosine u. Dworkowitsch (S. 776) durch die Anwendung von Winkler's Reaction und anderweitig verschieden ist. Die Abfallsäure wird in das niedrigere Ende einer geneigten Eisenretorte eingelassen, in welcher sich eine endlose Schraube zum Herausschaffen der zuletzt zurückbleibenden koksähnlichen Masse bewegt. Das hier entstehende Schwefeldioxyd und Wasser werden mittelst eines Condensators und einer Waschkammer von Wasser und Kohlenwasserstoffen befreit, dann in einem Schwefelsäurethurme getrocknet, mit einer passenden Menge von trockener Luft oder Sauerstoff gemengt und durch ein mit Platinasbest oder anderer Contactsubstanz gefülltes Rohr geleitet. Das entstehende Schwefelsäureanhydrid wird condensirt oder in concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und das zurückbleibende Schwefeldioxyd wird in gewöhnliche Bleikammern geleitet.

Wiedergewinnung von Schwefelsäureanhydrid aus den solches enthaltenden Abfallproducten, wie sie in Theerfarbenfabriken entstehen, ist der Gegenstand eines Patentes von Schulze-Berge (Deutsch. Pat. Nr. 35620), welcher Luftverdünnung zum Abdestilliren von SO_3 aus solchen Gemischen anwendet, wozu er einen besonderen Apparat construirt hat.

Besonders wirksame Contactsubstanzen werden nach einem Patente von Cl. Winkler (Deutsch. R.-Pat. Nr. 4566 vom 21. Sept. 1878) aus Edelmetallen oder Metalloxyden in feinster Vertheilung so dargestellt, daß damit eine indifferente Unterlage beinahe in derselben Weise imprägnirt wird, wie eine Gespinnstfaser im Färbebade ausgefärbt wird. Als Contactsubstanz dient am besten Platin, auch Iridium und Palladium; mit weniger gutem Erfolge die Oxyde des Eisens, Chroms, Mangans, Kobalts und Kupfers. Zur indifferenten Unterlage eignen sich fast alle lockeren porösen Körper, vor Allem Asbest, aber auch Glaswolle, Bimsstein, Kieselguhr, Thon und, sofern die Anwendung des Präparates keine höhere Temperatur erfordert, selbst organische Faserstoffe, wie Cellulose, Baumwolle, Schießbaumwolle, Schwämme ꝛc.

Um Asbest mit fein vertheiltem Platin zu beladen, durchtränkt man denselben innig mit einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von Platinchlorid, der eine zur Reduction des Platins ausreichende Menge von ameisensaurem Natron zugesetzt ist. Die durchgearbeitete, breiige Masse wird im Wasserbade eingetrocknet, wobei das Platin als Platinschwarz ausgeschieden wird und sich fest auf die Faser niederschlägt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die Salze, ohne Platin abzuspülen. Die Menge des niedergeschlagenen Platins hängt von der Concentration der Platinchloridlösung ab; bei Asbest und Baumwolle läßt

sich ein Platingehalt von mehr als 80 Proc. erreichen. — Metalloxyde zeigen nur bei höheren Temperaturen Contactwirkungen, und lassen sich deshalb nur auf feuerbeständige Körper übertragen. So kann man Asbest oder Bimsstein durch Tränken mit Mercuronitrat, dann mit Ammoniumchromat, jedesmaliges Trocknen und schließlich gelindes Glühen innig mit Chromoxyd imprägniren. Durch Tränken mit einer Auflösung von Kupfercarbonat in Ammoniak und gelindes Glühen wird festhaftendes Kupferoxyd niedergeschlagen. Asbest, mit einer Lösung von Manganchlorür, Kobaltchlorür u. dergl. getränkt und dann getrocknet, darauf in erwärmte Chlorkalklösung oder ein anderes geeignetes Fällungsmittel eingetragen, wieder getrocknet, ausgewaschen und geglüht, wird mit den entsprechenden Metalloxyden innig imprägnirt.

Die auf solche Weise präparirten Contactsubstanzen bewirken in Folge ihrer gleichmäßigen Beschaffenheit und der großen Oberfläche, welche sie darbieten, bei höherer, zum Theil sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung von Gasen, wie z. B. die Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid, die Umwandlung des im Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffes in Schwefelwasserstoff, die Oxydation von Alkoholdämpfen ꝛc.; sie finden demgemäß bei allen chemischen Processen vortheilhafte Anwendung, welche sich auf die Erscheinung der sogenannten Contactwirkung zurückführen lassen.

Die Darstellung von ganz besonders wirksamem Platinschwarz ist von Löw (Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1890, S. 289) beschrieben worden. Schon Döbereiner hat gezeigt, daß der Grad der Wirksamkeit des Platinschwarz sehr von der Darstellungsmethode abhängig ist. Das mit Zink und Salzsäure dargestellte Schwarz ist weit weniger wirksam, als das mit alkalischer Traubenzuckerlösung gemachte, und dieses steht wiederum dem aus schwefelsaurem Platinoxyd durch Alkohol dargestellten nach. Das Verhältniß ist 1 : 1,8 : 2,6. Noch weit wirksamer aber ist folgendes Präparat, das mit 40- bis 45 proc. Formaldehyd dargestellt ist, welcher jetzt einen Handelsartikel bildet[1]). 50 g Platinchlorid werden in ein wenig Wasser auf 50 bis 60 ccm aufgelöst und mit 70 ccm 40- bis 45procentigem Formaldehyd versetzt. Dazu setzt man ganz langsam und unter guter Abkühlung eine Lösung von 50 g Aetznatron in ebenso viel Wasser. Das meiste Metall scheidet sich sofort ab. Wenn man nach 12 Stunden den Niederschlag mittelst einer Filterpumpe abfiltrirt, so geht eine gelbe Lösung durch, welche beim Kochen ein wenig Metall abscheidet. Wenn aber der größte Theil der Salze (Chlornatrium und ameisensaures Natron) durch Auswaschen entfernt ist, so läuft eine tiefschwarze Lösung ab, indem etwas von dem schwarzen Schlamme in Lösung geht. Man unterbricht daher das Auswaschen, bis ein innerhalb des schwarzen Schlammes vor sich gehender Oxydationsproceß zu Ende ist, worauf die Flüssigkeit farblos abläuft. Jener Proceß besteht in der schnellen Aufnahme von Sauerstoff durch die auf dem Filter befindliche schwarze Masse; die Temperatur steigt auf 36 bis 40° und viele Gasblasen steigen unter knisterndem Geräusche, welches mehrere Stunden dauert, auf. Der feine Schlamm ist nun in eine lose, poröse Masse umgewandelt, welche man auswäscht, bis jede

[1]) Dargestellt von Merklin u. Löfekann zu Seelze bei Hannover.

Spur von Chloriden entfernt ist, worauf man sie auspreßt und über Schwefelsäure trocknet. Selbst eine Spur Chlornatrium ist außerordentlich nachtheilig für die Wirkung des Platinschwarz, indem sich dann ein Ueberzug von Platinchlorid bildet. Die schwarze Masse enthält augenscheinlich eine organische Platinverbindung, welche dann durch Oxydation zerstört wird.

Anwendung von Elektricität zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Léon (Franz. Pat. Nr. 206088, 1890) will Schwefelsäureanhydrid durch Elektrolyse von Schwefelsäure von 66 oder $65^1/_2{}^0$B. (84 oder 83° D.) machen. Die Stromstärke soll nicht 0,1 Ampère auf das Quadratcentimeter überschreiten, um Erwärmung zu verhüten. Dann wird nur SO_3, H und O erzeugt; das erstere wird condensirt, die Gase entweichen. Die Elektroden bestehen aus Platin oder Kohle und werden durch Asbest oder Glaswolle in einer Entfernung von 2 oder 3 mm von einander gehalten. Hierdurch verringert sich der elektrische Widerstand auf 2 bis 3 Ohm auf das Quadratcentimeter, und kann man sich so dem theoretischen Ausbringen von 1 kg H_2SO_4 = 1 kg 45proc. Oleum auf $^1/_2$ Pferdekraftstunde annähern. Zuweilen entsteht ein Absatz von Schwefel auf der Kathode, was man durch Umkehren der Stromrichtung beseitigen kann.

Nach dem deutschen Patent desselben Erfinders (Nr. 57118) arbeitet er mit einem von außen gekühlten, mit einer Schieferplatte bedeckten Gußeisenbehälter. In der Mitte befindet sich die negative, hohle Platinelektrode, welche einen mit strömendem Wasser gekühlten Messingkasten umschließt. Sie ist umgeben von einer offenen, rinnenförmigen, positiven Elektrode, welche unten mit Durchgangsöffnungen versehen ist. Getragen wird die letztere durch von Glasröhren umgebene Kupferstäbe, welche in Platinhülsen ausgehen. Bei Strömen von sehr geringer Spannung (0,1 Amp. auf 1 qcm), wobei die nöthige elektromotorische Kraft bis auf 2,5 Volt vermindert werden kann, verwendet man 3 cm hohe Elektroden von Rohkupfer, auf beiden Seiten mit durch Gold zusammengelötheten Platinblättchen bedeckt, spiralförmig zusammengewickelt und durch Glasstäbchen und Asbestschnüre in geeignetem Abstande von einander erhalten. Man soll dann stündlich 1 kg wasserfreie Schwefelsäure[1]) mit einem Kraftaufwande von 0,9 Pferdestärken, oder 1 kg Säure von 68° B. mit einem Aufwande von 1,2 Pferdestärken erzielen.

Analyse von rauchender Schwefelsäure.

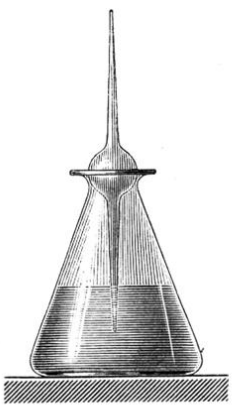
Hierüber sind Aufsätze unter anderem von folgenden Verfassern erschienen: Fürstenau (Chem. Zeitg. 1880, S. 18), Möller (ebend. S. 569), Becker (ebend. S. 600), Winkler (Chem. Ind. 1880, S. 194), Clar und Gaier (ebend. 1881, S. 251). Wir werden aber hier im Wesentlichen die im „Taschen-

[1]) Soll wohl Monohydrat = H_2SO_4 bedeuten.

buch für Sodafabrikation ꝛc.“ gegebenen, aus der Praxis herrührenden Vorschriften mit einigen seitdem entstandenen Verbesserungen beschreiben.

Im vorliegenden Falle ist nicht einmal das Ziehen einer richtigen Probe eine ganz leichte Aufgabe. Abmessen in einer Pipette steht ganz außer Frage; man kann nur an Wägen denken. Aber auch zu diesem Zwecke muß man die Substanz, wenn sie fest ist, zuerst verflüssigen. Dies läßt sich bei nur theilweise krystallisirter Säure oder auch bei fester Pyroschwefelsäure verhältnißmäßig leicht bewerkstelligen. Man kann diese ohne alle Gefahr in einem geschlossenen Gefäße durch Erwärmen auf einem Sandbade bei 30° verflüssigen. Zugelöthete Blechflaschen werden gewöhnlich in einem hinreichend erwärmten Trockenraume aufgestellt. Es findet kein merklicher Verlust an Gehalt statt, wenn man die dazu bestimmte Oeffnung schon vorher aufmacht und sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Dies verhütet das Entstehen von Druck in dem Gefäße während der Erhitzung, was sonst beim Oeffnen einen Unfall verursachen könnte. Anders steht es mit den an SO_3 reicheren, dem reinen Anhydrid nahe stehenden Producten. Diese lassen sich nicht vollständig verflüssigen; ein Theil bleibt immer in Form eines gallertartigen Rückstandes. Dieser Rückstand hat aber genau dieselbe Zusammensetzung, wie der flüssige Theil; man kann also das Muster aus dem letzteren entnehmen, ohne Furcht einen Fehler zu begehen.

Fig. 394.



Das Muster wird entweder in Glaskugeln oder in einem gläsernen Hahnrohre ausgewogen. Die ersteren sind sehr dünne Kugeln von etwa 2 cm Durchmesser, beiderseits in einem Capillarrohre endend (Fig. 394). Die verflüssigte Säure (2 bis 3 g) wird ohne Gefahr für den Arbeiter mittelst einer Flasche eingesogen, durch deren Kautschukstopfen ein dicht schließender, an seinem freien Ende mit einem Kautschukschlauche verbundener Glashahn geht. Man saugt an dem Schlauche, schließt den Hahn, streift den Schlauch über eines der capillaren Enden der Wägekugel, und zieht durch Oeffnung des Hahnes eine genügende Menge Säure in die Kugel ein. Dann reinigt man die Kugel und schmilzt das eine der capillaren Enden vor der Lampe zu; das andere kann man ohne Gefahr eines Verlustes von SO_3 oder Anziehen von Feuchtigkeit während des Wägens offen lassen. Die Wägung geschieht zweckmäßig auf einem kleinen Platintiegel mit zwei Ausschnitten, auf denen die Enden der Kugel aufruhen. Sollte letztere durch einen Zufall zerbrechen, so fließt die Säure in den Tiegel, nicht auf die Wage. Nun wird die Kugel mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyerkolben gesteckt, in dessen Hals sie genau passen sollte, wie es Fig. 394 zeigt; der Kolben enthält so viel Wasser, daß das Capillarrohr ziemlich tief hineintaucht und kein Verlust an SO_3 beim Vermischen der Säure mit Wasser entstehen kann. Jetzt bricht man die andere Spitze ab, läßt die Säure ausfließen, spritzt einige Tropfen Wasser in die obere Capillare und spült schließlich das ganze Kugelrohr durch mehrmaliges Ansaugen von Wasser

aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm verdünnt und für jede Probe 50 ccm herausgenommen. Die Titrirung erfolgt mit Fünftel-Normalnatron (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Lackmus oder Methylorange als Indicator. Der so ermittelte Säuregehalt wird um die der SO_2 entsprechende Zahl vermindert, welche man durch Titriren eines anderen Musters mit Jodlösung ermittelt.

Dieser von Clar und Gaier zuerst vorgeschlagenen Kugelröhre ist die von Cl. Winkler angegebene Glashahnpipette vorzuziehen, wie sie Fig. 395 zeigt. Der Hahn muß ohne Einfetten dicht schließen, und das darunter befindliche Rohr muß allmälig conisch zulaufen. Man füllt es durch Saugen in der oben angegebenen Art mit etwa 0,5 g rauchender Säure, aber nicht mehr, um die Titrirung direct, ohne Herauspipettiren eines aliquoten Theiles, vornehmen zu können. So wie die passende Menge Säure eingetreten ist, schließt man den Hahn, reinigt das Rohr von außen mit Filtrirpapier und kann es sofort wägen, ohne eine Aenderung des Gewichtes auf der Wage besorgen zu müssen. Es ist indessen doch vorzuziehen, eine Pipette von der in Fig. 396 gezeichneten Art anzuwenden, welche in ein äußeres Glasgehäuse eingeschliffen ist, das natürlich mit dem leeren Rohre zusammen tarirt wird. Nach dem Wägen stellt man die Pipette mit der Mündung nach abwärts in Wasser, oder im Falle der allerstärksten Oleumarten in eine Schicht von krystallisirtem, grob gepulvertem Glaubersalz, worauf man ihren Inhalt langsam auslaufen läßt. Dann spritzt man einen Tropfen Wasser von oben in das Rohr, läßt einen Augenblick stehen und spült gründlich mit Wasser nach. Das einmal behufs des Einsaugens geschmolzene Anhydrid bleibt lange genug flüssig, um das Wägen und Auslaufen ohne Wiedererwärmung zu gestatten.

Fig. 395.

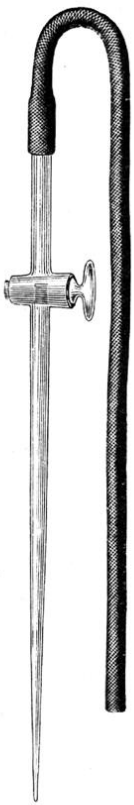
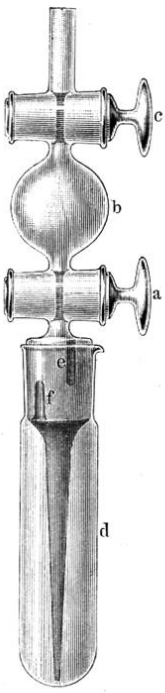


Fig. 396.



Weitaus am bequemsten für die Abwägung von rauchender Schwefelsäure (wie auch von anderen rauchenden Säuren oder sonstigen, Dämpfe entwickelnden Substanzen) ist die in einer Abhandlung von Lunge und Rey (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 165) beschriebene „Kugelhahnpipette“, Fig. 396, bei welcher sowohl die Füllung, wie auch die Abwägung und Entleerung ohne jeden Verlust an Dämpfen ausgeführt und zugleich jede besondere Saugvorrichtung erspart wird. Ueber dem Hahne *a* befindet sich eine Kugel *b* von etwa 2 cm Durchmesser und darüber ein zweiter Hahn *c*. Der untere Theil der Pipette ist in eine unten geschlossene Glasröhre *d* eingeschliffen. In dem conisch eingeschliffenen Theile der Pipette befindet sich eine zur Hälfte hinabreichende

Rinne *e*, deren andere Hälfte *f* sich in dem Schliffe des äußeren Rohres befindet. Je nach Drehen der Pipette kann man dadurch einen Canal von außen nach innen in die Röhre *d* herstellen, oder aber diesen verschließen. Zum Gebrauche der Pipette schließt man den unteren Hahn *a*, saugt oben mit dem Munde und schließt während dessen den Hahn *c*, so daß in der Kugel *b* eine Luftverdünnung eintritt. Wenn man nun die Spitze der Pipette in die Säure eintaucht und den Hahn *a* öffnet, so steigt die Säure auf; man schließt aber den Hahn wieder, ehe die Säure bis an ihn gelangt ist, oder überhaupt, wenn man abschätzungsweise genug hat. Nun reinigt man die Pipette außen, steckt sie in das Glasrohr *d* und wägt. Hierauf stellt man bei Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak u. dergl. so ein, daß die Rinnen *e* und *f* zusammenfallen, spritzt von oben unter Oeffnung des Hahnes *c* Wasser in die Kugel *b*, und läßt dieses durch *a* in die Pipette, und die gesammte verdünnte Säure in das äußere Rohr laufen, welches man dann in ein Becherglas entleert. Hierbei kann die Luft aus *d* vermittelst *e* und *f* nach außen entweichen, wenn die Säure nach *d* gelangen soll. Bei rauchender Schwefelsäure ist es vorzuziehen, die Pipette aus dem Rohre *d* herauszunehmen, letzteres in das zum Titriren bestimmte Becherglas auszuspülen, den Inhalt der Pipette durch Oeffnen von *a* unter Wasser (bezw. in gepulvertem Glaubersalz, wie oben beschrieben) möglichst zu entleeren, dann, eventuell nach vorherigem Schließen von *a*, durch *c* Wasser einzuspritzen und durch dieses die Pipette in dasselbe Glas auszuwaschen.

Bei dieser Vorrichtung erspart man jede mehr oder weniger umständliche Vorrichtung zur Ansaugung von rauchenden Säuren. Die in der kleinen Glaskugel durch vorheriges Ansaugen mit dem Munde entstandene Luftverdünnung ist vollkommen genügend. Man verliert auch keine Dämpfe aus der Säure, wie dies bei Anwendung anderer Saugvorrichtungen unvermeidlich ist; die Dämpfe bleiben eben in der Kugel und werden später mit herausgewaschen. Auch die wenigstens bei den höchsten Concentrationen aus der Spitze der Pipette in das Rohr *d* entweichenden Dämpfe gehen nicht verloren.

Neuerdings zieht man es vor, statt die stark rauchende Säure (70 proc. Oleum und darüber) unter Glaubersalz auslaufen zu lassen (was den Umschlag mit Methylorange weniger scharf macht), lieber wie folgt zu verfahren. Man wägt die Säure in Glaskügelchen (S. 794) ab, schmilzt diese an beiden Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschließt diese mit einem dicht schließenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, läßt etwas stehen und titrirt.

Das Probenziehen von festem Schwefelsäureanhydrid, wie es in Eisenflaschen in den Handel kommt, ist keine leichte Aufgabe. Es ist zu fest und zäh, um ein Muster mittelst eines Hohlbohres entnehmen zu können; ebenso wenig kann man abwarten, bis es für den Gebrauch in einer Heizkammer u. dergl. verflüssigt worden ist, da die dicken Dampfwolken dann keine Probenahme zulassen. Man hilft sich, indem man einige Stücke in einer Flasche mit Glasstopfen abwägt und mit so viel genau analysirtem Monohydrat mischt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70 Proc. SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30 bis 40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Alsdann entnimmt man mittelst der eben beschriebenen Kugelhahn-

pipette ein Muster und analysirt dies wie oben, selbstredend unter genauer Berücksichtigung des in dem „Monohydrat“ noch enthaltenen Wassers.

Setlik (Chem. Zeitg. 1889, S. 1670) schlägt statt der Titrirung mit Natronlauge folgende Methode für rauchende Schwefelsäure vor. Man wägt 50 bis 100 g in einem langhalsigen Kolben ab und läßt sehr langsam Wasser aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette einfließen, bis das Rauchen aufgehört hat. Während der Arbeit muß der Kolben gut abgekühlt werden. Um den Endpunkt zu erkennen, muß man gegen das Ende hin den Kolben nach Zusatz jedes Tropfens umschwenken, bis die Dämpfe von der Säure vollständig absorbirt worden sind. Wenn an der Oberfläche gar keine Dämpfe mehr entstehen und ein in die Mitte der Säure fallender Tropfen Wasser sich ruhig auflöst, ist das Ende erreicht. Säure mit mehr als 35 Proc. SO_3 muß vorher mit Monohydrat verdünnt werden. Setlik behauptet, daß diese Methode viel schneller zum Ziele führend und ebenso genau wie die alkalimetrische sei, aber die von ihm selbst gegebenen analytischen Belege, bei denen Abweichungen bis zu 0,9 Proc. SO_3 vorkommen, sprechen gar nicht dafür; wir können seine Methode nur für den inneren Fabriksbetrieb, aber nicht für den Verkauf als genügend ansehen.

Die Resultate der Titrirung werden zuerst auf Procente von Gesammt-SO_3 (mit oder ohne Wasser) berechnet, wobei jedes Cubikcentimer Natronlauge 0,040 g SO_3 anzeigt; das Verhältniß zwischen freier SO_3 und dem vorhandenen H_2SO_4 kann dann aus folgender (von R. Gnehm berechneter) Tabelle (a. f. S.) entnommen werden. Man kann sich auch der allgemeinen Formel

$$SO_3 = S - 4{,}444\ (100 - S)$$

bedienen, in welcher SO_3 das freie Schwefeltrioxyd, und S den durch Titrirung gefundenen Gesammtgehalt an SO_3 bedeutet.

Dieselbe Tabelle kann für die oft vorzunehmende Operation der Mischung eines Oleums von bestimmtem Procentgehalt an SO_3 mit concentrirter Schwefelsäure behufs Darstellung einer Säure mit weniger freiem SO_3 dienen. Hierzu hat Gerster (Chem. Zeitg. 1887, S. 3) folgende Formel angegeben:

$$x = 100\,\frac{b - a}{a - c},$$

worin x diejenige Menge von Schwefelsäure bedeutet, welche man zu 100 Thln. des Oleums zuzusetzen hat; a ist das Gesammt-SO_3 in 100 Thln. der gewünschten Säure; b das Gesammt-SO_3 in 100 Thln. des zu verdünnenden Oleums; c das SO_3 in 100 Thln. der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure. Die Werthe für a und b werden der umstehenden Tabelle entnommen; c wird leicht berechnet, indem man den Procentgehalt an H_2SO_4 mit $^{80}/_{98}$ oder 0,816 multiplicirt. Ein Beispiel wird dies klarer machen. Gesetzt, es wäre auf Lager ein Oleum von 25,5 Proc. SO_3 und eine Schwefelsäure von 98,2 Proc. H_2SO_4, und es wird eine Säure von 19 Proc. SO_3 gebraucht. Wir setzen dann an:

$$a = 85{,}1;\quad b = 86{,}3;\quad c = 98{,}2 \times 0{,}816 = 80{,}1.$$

$$x = 100\,\frac{b - a}{a - c} = 100\,\frac{86{,}3 - 85{,}1}{85{,}1 - 80{,}1} = \frac{120}{5} = 24.$$

Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält Procente		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält Procente		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält Procente	
SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3
81,6326	100	0	87,8775	66	34	94,1224	32	68
81,8163	99	1	88,0612	65	35	94,3061	31	69
82,0000	98	2	88,2448	64	36	94,4897	30	70
82,1836	97	3	88,4285	63	37	94,6734	29	71
82,3674	96	4	88,6122	62	38	94,8571	28	72
82,5510	95	5	88,7959	61	39	95,0408	27	73
82,7346	94	6	88,9795	60	40	95,2244	26	74
82,9183	93	7	89,1632	59	41	95,4081	25	75
83,1020	92	8	89,3469	58	42	95,5918	24	76
83,2857	91	9	89,5306	57	43	95,7755	23	77
83,4693	90	10	89,7142	56	44	95,9591	22	78
83,6530	89	11	89,8979	55	45	96,1428	21	79
83,8367	88	12	90,0816	54	46	96,3265	20	80
84,0204	87	13	90,2653	53	47	96,5102	19	81
84,2040	86	14	90,4489	52	48	96,6938	18	82
84,3877	85	15	90,6326	51	49	96,8775	17	83
84,5714	84	16	90,8163	50	50	97,0612	16	84
84,7551	83	17	91,0000	49	51	97,2448	15	85
84,9387	82	18	91,1836	48	52	97,4285	14	86
85,1224	81	19	91,3673	47	53	97,6122	13	87
85,3061	80	20	91,5510	46	54	97,7959	12	88
85,4897	79	21	91,7346	45	55	97,9795	11	89
85,6734	78	22	91,9183	44	56	98,1632	10	90
85,8571	77	23	92,1020	43	57	98,3469	9	91
86,0408	76	24	92,2857	42	58	98,5306	8	92
86,2244	75	25	92,4093	41	59	98,7142	7	93
86,4081	74	26	92,6530	40	60	98,8979	6	94
86,5918	73	27	92,8367	39	61	99,0816	5	95
86,7755	72	28	93,0204	38	62	99,2653	4	96
86,9591	71	29	93,2040	37	63	99,4489	3	97
87,1428	70	30	93,3877	36	64	99,6326	2	98
87,3265	69	31	93,5714	35	65	99,8163	1	99
87,5102	68	32	93,7551	34	66	100	0	100
87,6938	67	33	93,9387	33	67			

Das heißt: Wenn ich 100 Thle. Oleum von 25,5 Proc. SO_3 mit 24 Thln. einer Schwefelsäure von 98,2 Proc. H_2SO_4 mische, so erhalte ich ein Oleum von 19 Proc. SO_3. [In Wirklichkeit ist der Gehalt der Mischung ein wenig unter dem berechneten, da ein geringer Verlust bei der Operation doch nicht vermieden werden kann.]

Rauchende Schwefelsäure wird stets nach ihrem Gehalte an unverbundenem (freiem) Schwefelsäureanhydrid verkauft, wobei man keine Rücksicht auf die Pyro-

schwefelsäure nimmt, die man als $SO_3 + H_2SO_4$ ansieht. Mithin bedeutet „30procentiges Oleum“ ein Gemisch von 30 Gewichtstheilen SO_3 mit 70 Gewichtstheilen H_2SO_4. Der Preis der SO_3 ist in schwächerem Oleum verhältnißmäßig höher als in stärkerem, da bei seiner Darstellung die fünf oder mehr Procent Wasser, welche in der Handelssäure von 66° B. (84° D.) enthalten sind, mit SO_3 gesättigt werden müssen, wobei jeder Gewichtstheil Wasser zur Bildung von H_2SO_4 : 4,444 Gewichtstheile SO_3 beansprucht. Es ist daher entschieden vortheilhaft, starkes Oleum mit der stärksten concentrirten Schwefelsäure, oder noch weit besser mit Schwefelsäuremonohydrat zu verdünnen.

C. Winkler giebt die folgende Tabelle über die specifischen Gewichte von rauchenden Schwefelsäuren bei 20°, bei der man jedoch bemerken muß, daß er nur mit Handelssäure arbeitete, und daß daher alle von ihm gefundenen Volumgewichte merklich höher als die der reinen Säuren sind; deshalb ist es auch nicht zu verwundern, daß die von Meſſel bei anderer Handelssäure gefundenen Werthe (siehe unten) mit Winkler's Tabelle nicht ganz stimmen.

a.	b. Gehalt an		c. Gehalt an		d. Gehalt an	
Volumgewicht bei 20°	Gesammt-SO_3	H_2O	SO_3	Schwefelsäure von 66° B. (84° D.)	Abdestillirbarem Anhydrid (SO_3)	H_2SO_4
1,860	81,84	18,16	26,45	73,55	1,54	98,46
1,865	82,12	17,88	27,57	72,43	2,66	97,34
1,870	82,41	17,59	28,76	71,24	4,28	95,76
1,875	82,63	17,37	29,95	70,05	5,44	94,56
1,880	82,81	17,19	30,38	69,62	6,42	93,58
1,885	82,97	17,03	31,03	68,97	7,29	92,71
1,890	83,13	16,87	31,67	68,23	8,16	91,84
1,895	83,43	16,66	32,52	67,48	9,34	90,66
1,900	83,48	16,52	33,09	66,91	10,07	89,93
1,905	83,57	16,43	33,46	66,54	10,56	89,44
1,910	83,73	16,27	34,10	65,91	11,43	88,57
1,915	84,08	15,92	35,52	64,48	13,33	86,67
1,920	84,56	15,44	37,27	62,73	15,95	84,05
1,925	85,06	14,94	39,49	60,51	18,67	81,33
1,930	85,57	14,43	41,56	58,44	21,34	78,66
1,935	86,23	13,77	44,23	55,77	25,65	74,35
1,940	86,78	13,22	46,46	53,54	28,03	71,97
1,945	87,13	12,87	47,88	52,12	29,94	70,06
1,950	87,41	12,59	49,01	50,99	31,46	68,54
1,955	87,65	12,35	49,98	50,02	32,77	67,23
1,960	88,22	11,78	52,29	47,71	35,87	64,13
1,965	88,93	11,08	55,13	44,87	39,68	60,32
1,970	89,83	10,17	58,81	41,19	44,64	55,36

Meſſel (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 573) giebt folgende ſpecifiſche Gewichte von rauchenden Schwefelſäuren des Handels, ſowohl für 26,6°, der Beſtimmungstemperatur, als auch umgerechnet auf 15,5°.

Beſchaffenheit	Procente SO_3	Specifiſche Gewichte bei 26,6°	bei 15,5°
Flüſſig	8,3	1,842	1,852
Flüſſig	30,0	1,930	1,940
Kryſtalliniſche, ſalpeterähnliche Maſſe	40,0	1,956	1,970
Kryſtalliniſche, ſalpeterähnliche Maſſe	44,5	1,961	1,975
Kryſtalliniſche, ſalpeterähnliche Maſſe	46,2	1,963	1,977
—	59,4	1,980	1,994
Flüſſig	60,8	1,992	2,006
Flüſſig	65,0	1,992	2,006
Flüſſig	69,4	2,002	2,016
Kryſtalliniſch	72,8	1,984	1,988
Kryſtalliniſch	80,0	1,959	1,973
Kryſtalliniſch	82,0	1,953	1,967

Sechzehntes Capitel.

Anderweitige Methoden der Schwefelſäuredarſtellung.

Alle übrigen, in großer Zahl aufgetauchten Methoden zur Darſtellung von Schwefelſäure können nur mit wenigen Worten beſprochen werden, da keine einzige derſelben techniſchen Erfolg gehabt hat, oder ſolchen zu haben verſpricht. Für die Einzelheiten muß auf die angezogenen Quellen verwieſen werden.

I. Oxydation der ſchwefligen Säure mit Beibehaltung der ſalpetrigen Säure, aber ohne Bleikammern.

Vorſchläge zum Erſatze der Bleikammern durch Kammern aus Kautſchuk, Guttapercha, Schiefer, „Zeiodelit“, Glas ꝛc. ſind auf S. 306 erörtert worden.

MacDougal und Rawſon (Engl. Pat. vom 21. November 1848) leiten SO_2 und Luft in einer Woulff'ſchen Flaſche durch Salpeterſäure, wobei Schwefelſäure und Unterſalpeterſäure entſtehen; die letztere durchſtreicht mit der