d. h. zur Entfernung derjenigen Farbstoffe, welche gewissen, eigentlich weißen Stoffen in geringer Menge anhaften und sie unschön machen. Ein Beispiel dafür ist die Zellulose, welche den Hauptbestandteil des Holzes ausmacht. Sie ist im reinen Zustande weiß, aber im Holz durch Nebenstoffe mehr oder weniger gefärbt, und zwar mißfarbig.

Wäscht man die Holzfaser nur mit Wasser, so entsteht ein grober Holzstoff, der für feines, weißes Papier nicht geeignet ist, obwohl er für graues Packpapier schon lange benutzt wird. Wendet man aber die Salze der schwefligen Säure in geeigneter Weise an, so wird durch deren schonende Wirkung der gewünschte Erfolg herbeigeführt. Einerseits wird der Papierstoff gebleicht, indem Schwefeldioxyd aus den Salzen durch eine stärkere Säure entwickelt wird und die Farbstoffe in weiße Verbindungen überführt, andererseits wird die Zellulose dadurch nicht angegriffen, sondern bleibt für Papier brauchbar; sie heißt dann Sulfitzellulose. Außerdem bleicht man mit schwefliger Säure tierische Stoffe, z. B. Federn, Wolle, Seide, Schwämme usw. Die Wirkung ist dabei eine weniger eingreifende als die des Chlors; die zu bleichenden Stoffe werden geschont.

Andere Salze, die mit Schwefeldioxyd hergestellt werden, dienen für photographische Zwecke, besonders Natriumhyposulfit, $S_2O_3Na_2$, $5\,H_2O$, welches die Silberverbindungen löst.

Schwefeldioxyd dient ferner als Konservierungsmittel für Hopfen und zur Desinfektion, beides insofern, als die Erreger von Fäulnis und Verwesung getötet werden. Im größten Maßstabe wird es zur Herstellung der Schwefelsäure bereitet; es bildet also den Übergang zu

Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure.

Deren wesentliche Eigenschaften sind folgende. Das Schwefeltrioxyd, SO_3, ist in zwei Modifikationen bekannt, als flüssiges und festes. Von diesen beiden Formen, die ineinander übergehen, ist die feste die beständigere, mit der man gewöhnlich zu tun hat. Sie bildet weiße, glänzende Nadeln, die zäh und schwer zu zerschneiden sind.

Dieses β-Trioxyd schmilzt als solches nicht, sondern geht bei etwas über 50° in α-Trioxyd, welches zunächst flüssig bleibt, über.

Beide Arten von Trioxyd verhalten sich insofern gleich, als sie nur bei Ausschluß von Feuchtigkeit bestehen. Durch Anziehung von Wasser gehen sie allmählich in Schwefelsäure über; in Beziehung auf diese nennt man das Trioxyd auch Anhydrid.

Übrigens wird nicht gleich von jedem Molekül Schwefeltrioxyd je ein Molekül Wasser gebunden, sondern es entstehen mittlere

Verbindungen, der Formel: $xSO_3 + ySO_4H_2$ entsprechend z. B. $1\ SO_3 + 1\ SO_4H_2 = S_2O_7H_2$ — Pyroschwefelsäure, die als solche kristallisiert und bei $+ 35^0$ schmilzt.

Diese Verbindungen nennt man rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Sie sind halbfest oder auch ganz flüssig, je nachdem überwiegend Anhydrid oder Schwefelsäure vorhanden ist. Solange überhaupt Anhydrid darin vorhanden ist, verraten sie dessen starke Anziehung zum Wasser dadurch, daß sie rauchen, d. h. Nebel an der feuchten Luft bilden. Immerhin stehen ihre Eigenschaften in der Mitte zwischen Anhydrid und Säure.

Erst wenn das Verhältnis von Wasser zum Anhydrid 1 : 1 geworden ist, hat man die gewöhnliche Schwefelsäure mit folgenden Eigenschaften. Konzentrierte oder englische Schwefelsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit mit dem spezifischen Gewicht 1,84, welche bei 338^0 siedet. Durch starke Abkühlung, bei -22^0 wird sie fest und kristallinisch, schmilzt aber bei $-10{,}5^0$ wieder.

Durch Aufnahme von Wasser entsteht eine zweite Reihe von Gemengen: $SO_4H_2 + x\ H_2O$. Diesen Gemengen gegenüber ist das Individuum SO_4H_2 fast ebenso selten wie Schwefeltrioxyd. Verschiedene Gemenge also sind auf ihren Gehalt, d. h. ihren Wert, zu schätzen und je nach Bedürfnis zu verwenden.

Was diese Bedürfnisse betrifft, so braucht man Schwefelsäure von gewissem Anhydridgehalt und von gewissem Wassergehalt nicht nur zur Reaktion auf anorganische, sondern auch auf organische Stoffe: die Fette und Öle, Benzol usw. Die meisten aliphatischen Verbindungen werden von wasserhaltiger Schwefelsäure angegriffen, so z. B. die eben erwähnte Zellulose, welche durch die Einwirkung von schwefliger Säure nur gebleicht, aber selbst bei Anwendung von Druck und Hitze nicht verändert wurde.

Die Einwirkung der Schwefelsäure ist bei Papier näher zu erläutern. In anderen Fällen werden Sulfosäuren gebildet, besonders aus aromatischen Verbindungen, dazu wendet man nicht selten anhydridhaltige Säure an.

Je nach Lage der Sache ist immer eine bestimmte Säure anzuwenden, und im ganzen ist die Benutzung sehr groß.

Um die Beschaffenheit der erwähnten Gemenge festzustellen, dienen wesentlich zwei Mittel: Titrieren und Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Für die Säuren $SO_3 + x\ SO_4H_2$ wird Titrierung angewendet, und zwar unter Berücksichtigung des Folgenden.

100 Teile Schwefelsäure, SO_4H_2, entsprechen 81,6 Teilen Schwefeltrioxyd SO_3.

Findet man also beim Titrieren nach Berechnung auf das letztere mehr als 81,6, so ist neben Schwefelsäure eine gewisse Menge von Schwefeltrioxyd vorhanden, und diese ergibt sich aus tabellarisch zusammengestellten Zahlen.

Als Beispiel seien angeführt:

Beim Titrieren gefunden, auf SO_3 berechnet	bedeutet SO_4H_2	+	SO_3
81,6	100	+	0
83,5	90	+	10
90,8	50	+	50
98,2	10	+	90
100	0	+	100

Säure, in welcher 10 % Anhydrid vorhanden ist, bezeichnet man gewöhnlich als zehnprozentige rauchende Säure usw. Also man titriert und benutzt Tabellen.

Für die Schätzung des Wertes der Gemenge von Schwefelsäure und Wasser ist die Bestimmung des spezifischen Gewichts gebräuchlicher. Dabei haben sich, als bequemer für den Gebrauch, Bezeichnungen nach Graden eingebürgert; z. B. ist:

66° Beaumé („66er Säure") = 1,84 spez. Gew. = 100 % H_2SO_4.
60° „ („60er Säure") = 1,71 „ „ = 80 % „ „
50° „ („50er Säure") = 1,53 „ „ = 64 % „ „

Auch hierbei benutzt man Tabellen für die Feststellung der einzelnen Werte. Diese Tabellen geben den Prozentgehalt an, welcher den einzelnen Graden Beaumé (B^6) oder dem spezifischen Gewicht bei 15° entspricht.

Handelt es sich ferner darum, die Grade Beaumé oder das spezifische Gewicht in die Angaben für das spezifische Gewicht oder die Grade Beaumé zu übertragen — was leicht vorkommen kann —, so ist eine allgemeine Formel zu benutzen; nämlich:

$$s \text{ (spez. Gew.)} = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n} \text{ (Grade } B^6\text{)}.$$

Darin bedeutet 144,3 das Flüssigkeitsgewicht in Grammen, welches das Aräometer verdrängt, und ist für 66° B^6 das spezifische Gewicht 1,842 als die mittlere Zahl der bis zur dritten Dezimale gehenden, sämtlich durch die Wasseranziehung der Schwefelsäure etwas beeinflußten Bestimmungen angenommen.

Findet man z. B. 50° B^6, so ist $s = \frac{144{,}3}{94{,}3}$, also = 1,53 usw.

In Anbetracht der großen Reaktionsfähigkeit der Schwefelsäure ist es merkwürdig und für den Verkehr sehr wesentlich, daß sie die Metalle nicht sehr angreift, besonders nicht, wenn sie stark ist. Deshalb kann man sie in Bleiapparaten darstellen oder Eisenapparate anwenden und namentlich in eisernen Kesselwagen versenden, was bei Salzsäure und Salpetersäure unzulässig ist.

Darstellung von Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure. Rauchende Schwefelsäure war den Alchemisten des 16. Jahrhunderts genau und schon viel früher einigermaßen bekannt, weil sie beim Glühen der meisten Sulfate, der Schwefelsäuresalze, entsteht, also z. B. aus kalziniertem Eisenvitriol destilliert werden kann. Es ist daher bemerkenswert, daß noch jetzt hervorragende Technologen an der Verbesserung des Darstellungsverfahrens arbeiten. In der Tat hat sich für die Darstellung von Trioxyd und von rauchender Schwefelsäure eine Methode eingeführt, welche den Eisenvitriol und seine Destillation bereits verdrängt hat. Dabei ist es wahrscheinlich, daß diese Methode allmählich die herrschende wird, so daß man auch Hydrat danach herstellt.

Bis jetzt steht die Sache etwa so: unter Umständen verbrennt der Schwefel zu Schwefeltrioxyd, namentlich aber kann man Schwefeldioxyd weiter oxydieren, so daß Schwefeltrioxyd entsteht, und zwar mit Hilfe von Kontaktsubstanzen. Die letzteren sind Stoffe, welche in den eigentlich zu vollziehenden Vorgang nicht so eintreten, daß sie verbraucht werden.

Einige verdichten die Gase, die mit ihnen in Kontakt kommen, stark in ihren Poren, so daß eine Steigerung der chemischen Affinität bewirkt wird. Auch können solche Stoffe in der Weise als Vermittler dienen, daß sie vorübergehende Veränderung erleiden, also z. B. Sauerstoff binden, um ihn gleich wieder abzugeben.

In erster Linie ist fein verteiltes Platin als Kontaktsubstanz zu nennen; es verdichtet z. B. Schwefeldioxyd und Sauerstoff so in seinen Poren, daß Trioxyd gebildet wird nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Schwefeltrioxyd.}}{2\,SO_3}$$

Dieses Verhalten war für große, technische Zwecke nicht benutzbar, solange man Platinschwamm und andere feine Formen des Metalls selbst anwendete. Erst Clemens Winkler ermöglichte die Benutzung, indem er Platin aus einer Lösung auf verhältnismäßig großen Massen von Asbest, der durch die Vorgänge nicht verändert wird und viel Oberfläche bietet, niederschlug.

Nach seiner Vorschrift wird verfahren, wenn man Platinchlorid

mit ameisensaurem Natrium (Formiat) und Soda versetzt, so daß schwach alkalische Reaktion eintritt, und weichen langfaserigen Asbest einträgt, welcher die richtig hergestellte Lösung ganz aufsaugt. Dann wird bei gelinder Wärme eingetrocknet, wodurch metallisches Platin in äußerst feiner Verteilung auf der Asbestfaser niedergeschlagen wird.

Man erhält ein Präparat, welches 10 bis 25 % Platin enthält und in der Weise wirkt, daß der Platinasbest z. B. bei Berührung mit Wasserstoffgas oder Leuchtgas ins Glühen gerät und diese Gase bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff dann verbrennt. Natürlich ist die Sache der Verbesserung fähig, und darauf bezieht sich ein Teil der Arbeiten auf diesem Gebiete.

Der ersten Vorschrift sind manche anderen gefolgt, und man benutzt jetzt meistens andere Reduktionsmittel. Ferner gibt es außer dem Asbest andere Träger der Kontaktsubstanz. Es können fast alle porösen Stoffe für diesen Zweck gebraucht werden; man stellt sogar besonders poröse Stoffe dafür her: geglühter Kaolin wird platiniert usw.

Es ist hiernach die Auswahl der Kontaktsubstanz freigestellt. Einerseits gibt es fein verteiltes Platin, welches in anderer Weise hergestellt wird und so stark wirkt, daß Leuchtgas entflammt werden kann, andererseits gibt es billige und im Zusammenhange der Schwefelsäurefabrikation sich darbietende Kontaktsubstanzen, welche viel schwächer wirken, aber immerhin brauchbar sind. Zum Beispiel werden durch Kiesabbrände, welche hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen, etwa 40 % des Schwefeldioxyds zu Trioxyd oxydiert.

Zunächst gilt indessen als das Normale und Gebräuchliche die Wirkung des Platinasbests. Dadurch erfolgt die Bildung von Trioxyd aus Dioxyd und Sauerstoff ohne Schwierigkeit.

Da wir aber noch kein Verfahren haben, den Sauerstoff, der zwar für alle Arten von Versuchen in verdichteter Form geliefert wird, billig genug für große technische Zwecke herzustellen, so muß man Schwefeldioxyd und Luft nehmen. Dies bedingt einen anderen Abschluß im Großen als im Kleinen. Man kann das Trioxyd nicht, wie bei einem Experiment, durch Abkühlung gewinnen, sondern muß es einem Gasstrom, der Stickstoff usw. enthält, durch Lösung entziehen. Dazu kommt, daß Schwefeldioxyd im großen Betriebe auch nicht rein ist, und daß die von den Röstöfen mitgebrachten Beimengungen (Arsen-, Phosphor- und Quecksilberverbindungen) die Wirksamkeit des Platinasbests stören. Schon 1—2 % vom Gewicht des Platins machen es katalytisch unwirksam.

Endlich gehört die Reaktion $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ zu den-

jenigen, welche umkehrbar sind, so daß auf die Bedingungen sehr viel ankommt.

Mit Rücksicht darauf gestaltet sich der Betrieb nicht gerade einfach. Schwefelkies wird abgeröstet wie gewöhnlich, d. h. in Öfen mit mechanischer Beschickung, oder mit Handarbeit. Dann aber tritt eine besondere, sehr sorgfältig beobachtete Reinigung der Röst-

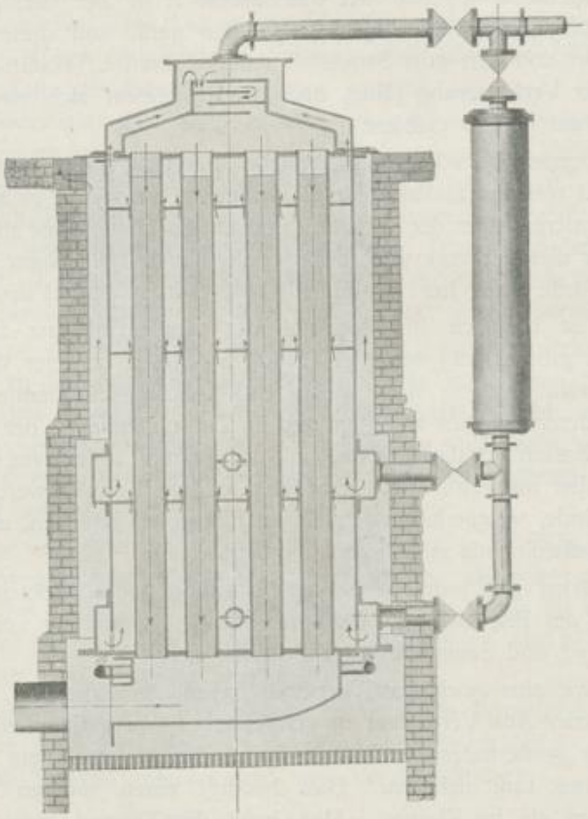

Fig. 15. Kontaktapparat.

gase ein; zuerst wird abgekühlt und mit wenig Wasser gewaschen, so daß eine Lösung von 30—40° Bé entsteht, welche die bei Kiesröstung entstandene Schwefelsäure mit vielen Verunreinigungen enthält und nur als dünne Säure für manche Zwecke zu verwenden ist. Dann wird in eigens eingerichteten Rührapparaten mit wenig Wasser weiter gewaschen, bis das Schwefeldioxyd von allem mitgerissenen Flugstaub und anderen Verunreinigungen befreit ist. Die Freiheit

von Staub kann man in besonderer Art ermitteln. Man läßt das Gas durch einen langen Kanal strömen, in dessen Mitte ein elektrisches Glühlicht steht. Wenn das Gas rein ist, erscheint das Licht in seiner natürlichen Farbe, während die Verunreinigungen den Schein so verändern, daß man eine Abendröte zu sehen glaubt.

Wenn das so gereinigte Gas Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Verhältnis SO $2\,SO_2 : O$ enthält, ist die Bildung von SO_3 unbefriedigend. Die Gleichung, die für den praktischen Betrieb gilt, ist: $2\,SO_2 + nO_2 = 2SO_3 + (n-1)\,O_2$; wobei n nicht kleiner als 2 sein darf, also immer ein Überschuß von Sauerstoff bleibt.

Das richtig hergestellte Gasgemenge ist natürlich feucht und muß vollkommen getrocknet werden, was mit Hilfe der erwähnten Mittel geschieht. Erst dann tritt es in die turmartig gebauten Kontaktapparate, welche von ihrem untersten Teil aus so erhitzt werden, daß sie im obersten Teil etwa 300° haben. Da das Gasgemisch vorgewärmt ankommt, wird im oberen Teil die Temperatur von etwa 380° schon erreicht, wann im unteren Teil nur etwa 234° angezeigt werden. Dieser Unterschied wird durch passende Kühlung immer erhalten, weil sonst durch die bei der Reaktion entwickelte Wärme eine Temperatur, die eine Umkehrung des Vorgangs bewirkt, zustande kommt.

Die Kontaktsubstanz, der Platinasbest, ist in den Apparaten auf unzähligen, über- und nebeneinander angeordneten Scheiben befestigt, so daß eine sehr innige Berührung mit dem Gase eintritt und die Bildung von Schwefeltrioxyd aus dem Dioxyd und dem Sauerstoff der Luft erfolgt.

Die Scheiben befinden sich in ziemlich weiten Röhren, und diese stehen in dem turmartigen, auf die erwähnte Temperatur zu erhitzenden Raum. Man leitet das Gasgemisch von beiden Seiten zu, und zwar nach oben, wo eine Vorrichtung angebracht ist, um die Vermischung der Gase von neuem vollständig zu machen. Dann wird die Kontaktmasse von oben nach unten durchströmt und tritt ein Gasstrom aus, welcher Anhydrid enthält, zur weiteren Benutzung.

Dieses Anhydrid ist aber als solches nicht zu verdichten, sondern dem großen Gasvolumen zu entziehen. Das geschieht durch Schwefelsäure der Formel SO_4H_2, indem rauchende Schwefelsäure entsteht, während erheblich dünnere Schwefelsäure zunächst nur auf den dieser Formel entsprechenden Gehalt gebracht wird. Man hat also in der Regel zwei Reihen solcher Kontaktapparate: Die erste Reihe liefert das Anhydrid, welches erforderlich ist, um dünne Schwefelsäure, die aus dem Waschbetriebe stammt, auf 66° $B^é$ zu bringen, die andere dasjenige

Anhydrid, welches dazu gehört, aus der Schwefelsäure von 66° Bé eine rauchende Säure von 40 % Anhydrid zu machen.

Man geht jedoch in dem ersten Stadium nicht ganz bis zu 66° Bé und setzt nachher von Zeit zu Zeit schwächere Säure zu, damit die Absorption des Trioxyds immer schnell und regelmäßig vonstatten geht. Ferner hat man für die rauchende Säure von 40 % Anhydrid das gute Kennzeichen, daß sie leicht fest wird bei etwa 35°; sie muß daher in regelmäßig warm gehaltenen Röhren abgeleitet werden. Sie wird entweder als solche oder zur Darstellung von festem Anhydrid benutzt. Letztere Arbeit vollzieht sich durch Erhitzen in liegenden Kesseln auf 300°. Das Anhydrid destilliert, wird abgeleitet und erstarrt in Sammelgefäßen, während wieder zu benutzendes Hydrat zurückbleibt.

Der Apparat, in welchem Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd oxydiert wird, ist durch die vorstehende Figur 15 erläutert.

Die ganze Einrichtung ist jetzt noch (1911) so kostspielig, das eine Anlage, die jährlich 10 000 Tonnen Säure liefert, mindestens 700 000 Mk. kostet.

Dies ist im allgemeinen nur lohnend, wenn es sich um die Herstellung von rauchender Säure oder von Säuren über 60° Bé handelt, während für schwächere Säuren der seit etwa 150 Jahren übliche Kammerprozeß noch in Anwendung bleibt. Man muß daher bezüglich der Darstellung und Anwendung unterscheiden: anhydridhaltige Säure von anderer Schwefelsäure. Die erstere tritt bezüglich der Anwendung bedeutend zurück, obwohl es mehrere Prozesse gibt, die anhydridhaltige Säure gebrauchen. Namentlich handelt es sich um die Darstellung von Sulfosäuren aromatischer Verbindungen. Als solche Sulfosäuren sind diejenigen des Indigos — sogenannter Indigokarmin, löslich — seit langer Zeit gebräuchlich und zuerst zu nennen. Daran schließt sich die Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren für Alizarin in viel größerem Umfange und die Darstellung anderer Sulfosäuren aromatischer Verbindungen. Außerdem werden auch Nitriergemische von Salpetersäure, z. B. für den großen Betrieb der Darstellung von Zellulosenitrat für Schießpulver, mit rauchender Schwefelsäure hergestellt.

Außer der rauchenden Säure dient für einzelne Sulfosäuren auch Chlorsulfonsäure, SO_3HCl. Auch diese wird mit rauchender Säure dargestellt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Pyroschwefelsäure}}{S_2O_7H_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Natriumbisulfat}}{SO_4HNa} + \underset{\text{Chlorsulfonsäure}}{SO_2(OH)Cl}$$

Sie raucht ebenfalls an der Luft, siedet bei 155° und hat in einzelnen Fällen den Vorzug vor anhydridhaltiger Säure.

Es handelt sich nun weiter um die Darstellung großer Mengen

von Schwefelsäure, welche mehr oder weniger Wasser enthalten, und dafür ist der sogenannte Bleikammerprozeß vorläufig noch der herrschende. Dabei oxydiert man Schwefeldioxyd mit Hilfe von Salpetersäure. Der Vorgang ist im ganzen verwickelt; die erste Einwirkung aber findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und verrät sich durch das Auftreten roter Dämpfe, welche aus Spaltungsprodukten der Salpetersäure bestehen. Darin liegt der erste Vorzug. Aber auch der weitere Vorgang, die ganze Darstellung verdünnter Schwefelsäure auf diesem Wege, erfordert nur mäßige, durch Wasserdampf in den Kammern leicht herzustellende Erwärmung, während man bei Trioxyd mit Temperaturen bis zu 400° zu rechnen hat. Es liegt auf der Hand, daß dieser Unterschied bei der Kostenberechnung viel ausmacht und dies ist, wie in der Einleitung erörtert, entscheidend.

Solange Schwefelsäure, nach dem Anhydridverfahren hergestellt, teurer ist als Schwefelsäure nach einem anderen Verfahren, findet das erstere für diesen großen Betrieb keine Anwendung, obwohl man sagen muß: das erstere ist sehr schön, liefert ein vortreffliches Produkt usw.

Für das mit Salpetersäure zu betreibende Kammerverfahren kommt nun besonders folgendes in Betracht. Die roten Dämpfe lassen sich leicht durch passende Anwendung von Luft und Wasserdampf in Salpetersäure zurückverwandeln, welche sofort wieder zu gebrauchen ist.

Es ist daher billig und leicht, in dieser Weise verdünnte Schwefelsäure herzustellen; nur ist der Grad der Verdünnung ein derartiger, daß wieder für viele Fälle konzentriert werden muß, und das ist bei den Eigenschaften der Säure weniger leicht.

Da der Vorgang der Bildung von Schwefelsäure zwischen Schwefeldioxyd, roten Dämpfen, Luft und Wasserdampf, im ganzen also zwischen Gasen und Dämpfen sich abspielt, so braucht man verhältnismäßig große Räume und diese müssen immerhin so warm gehalten werden, daß überall die nötige Menge von Wasser in Form von Dampf vorhanden ist.

Daher hat man zu unterscheiden: 1. die Brenner oder Öfen zur Entwicklung von Schwefeldioxyd, wie sie bereits beschrieben wurden. Sie sind bei der Kiesröstung mit Flugstaubkammern verbunden, in denen die Hauptmenge der Arsenverbindungen und des sonstigen Staubes zurückbleibt, aber natürlich nicht alles. Die umständliche Reinigung der Gase, welche sich bei dem Anhydridprozesse als Vorbedingung für ein lohnendes Ergebnis erwies, hat hier für den Prozeß selbst nicht den gleichen Wert.

Was aber nicht unbedingt nötig ist, wird in der Technick nicht

ausgeführt. Die Folge davon ist, daß das Produkt nicht nur viel Wasser, sondern auch wesentliche Verunreinigung, insbesondere Arsenverbindungen mit auf den Weg bekommt. Diese Verunreinigungen würden sich wahrscheinlich durch Anwendung von Flugstaubkammern, welche nach dem Rösing'schen System hergerichtet sind (vgl. bei Eisen) auf ein Minimum reduzieren lassen.

Außer den Brennern gehört zu dem Betriebe 2. eine Reihe von Bleikammern mit bestimmten Größenverhältnissen und Einrichtungen zur Herstellung von verdünnter Schwefelsäure. Man braucht 3. Apparate zur Wiederherstellung und Wiederbenutzung der Salpetersäure, wodurch die immerhin erforderliche Neuzuführung dieser Säure auf ein geringes Maß zurückgeführt wird, und 4. Einrichtungen zur Konzentration der so hergestellten verdünnten Schwefelsäure.

Da zu den Brennern nichts weiter zu bemerken ist, folgen hier gleich die Bleikammern (Fig. 16). Sie sind hinsichtlich des Rauminhalts abhängig vom Ausgangsmaterial für SO_2. Wie zu Anfang, macht man sie noch heute aus Blei. Andere Metalle sind entweder zu teuer, wie das Platin, oder sie werden von den in Betracht kommenden Säuren zu stark angegriffen. Das Blei hat den besonderen Vorzug, leicht zu schmelzen. Man kann daher kleine Ausbesserungen ohne Lötung, durch Zusammenschmelzen des Bleies mit der Wasserstofflamme bewirken.

Die Schattenseite ist das große Gewicht; allein die Decke wiegt nicht selten 10000 kg. Es sind also starke Holzgerüste allein zum Tragen erforderlich. Aus diesem Holz kommt ein Angriff großer oder kleiner Insekten. Im Berliner technologischen Institut ist das Exemplar einer großen Wespe, sirex gigas, welche, aus dem Holzgerüst einer Schwefelsäurekammer kommend, den Versuch gemacht hat sich durch die angeheftete Bleiwand durchzufressen, so daß ein Loch entstand, an welchem sich bei näherer Untersuchung das Tier vorfand. Natürlich wird das entstandene Loch bald bemerkt und wie angegeben ausgebessert.

Anstelle von Blei ist wohl in Betracht gekommen Guttapercha, die aber doch zu schnell brüchig wird, wie Versuche gezeigt haben.

Die demnach allgemein aus Blei hergestellten Kammern stehen frei, wenn man keine großen klimatischen Temperaturschwankungen zu befürchten hat, so z. B. meistens in England. In Gegenden aber, wo starker Frost eintritt, muß man die dadurch veranlaßte Störung vermeiden, indem man hölzerne Kammern um die Bleikammern baut, was wiederum bei uns meistens nötig ist.

Absichtlich stellt man mehrere Kammern zusammen, durch welche die Gase einen Schlangenweg zu beschreiben haben. Dadurch wird eine bessere Vermengung der Gase und Dämpfe erzielt.

Um diese zu verbessern, kann man auch die Kammern als Zylinder mit kreisrundem Querschnitt bauen und die Gase durch ein Rohr, welches als Tangente zum Kreise angelegt ist, zuführen. Bei diesem sogenannten Tangentialsystem findet die Ableitung der Gase bzw. deren Weiterführung von einer Kammer zur anderen durch ein in der Vertikalachse des Zylinders oben angebrachtes Rohr statt, so daß den Gasen im Innern der Kammer eine Spiralbewegung gegeben wird. Die weitere Konsequenz ist, daß Türme an Stelle der Kammern treten können.

Von den Kammern, die so oder so konstruiert sind, steht eine, gewöhnlich die mittlere, etwas tiefer, so daß in dieser alles zusammenfließt.

In bestimmter Weise berechnet sich die Größe, d. h. der Kubikinhalt der Kammern. Da die Kammern aus schwerem, durch besondere Gerüste zu tragendem Blei herzustellen sind, macht man sie natürlich nicht größer als nötig, aber auch nicht kleiner. Also handelt es sich darum, vorher zu berechnen, wieviel Kubikmeter Inhalt müssen die Kammern haben, mit anderen Worten wie groß müssen sie sein, wenn man

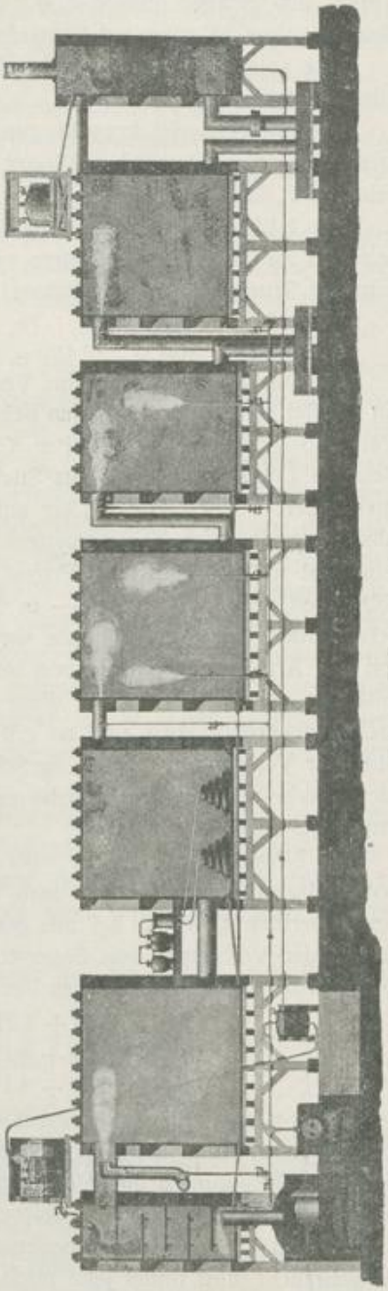

Fig. 16. Bleikammersystem.

täglich eine gewisse Menge, z. B. 10 Tonnen Schwefel, in fortlaufendem Betriebe ohne Störung auf Schwefelsäure verarbeiten will.

Alle solche Berechnungen beruhen auf der Theorie des Vorganges. Für diese gilt folgendes:

1 Atom Schwefel braucht zunächt 1 Molekül Sauerstoff zur Verbrennung, d. h. es werden 32 auf 32, also gleiche Gewichtsmengen gebraucht. Dies bedeutet:

Mit 1 Liter Sauerstoff, welches 1,43 g wiegt, verbrennt man 1,43 g Schwefel zu Dioxyd. Das letztere nimmt denselben Raum ein, wie der benutzte Sauerstoff; man hat also:

$$\underset{(1{,}43\ g)}{S} + \underset{(1\ Liter = 1{,}43\ g)}{O_2} = \underset{(1\ Liter = 2{,}86\ g)}{SO_2}.$$

Da nun die Luft, die zum Verbrennen gebraucht wird, nur etwa ein Fünftel Sauerstoff enthält, so bekommt man für jedes Stück Schwefel von 1,43 g wenigstens 5 Liter Gase in das Kammersystem. Von diesen 5 Litern bestehen 4 aus Stickstoff, welcher bei den Vorgängen unverändert bleibt. Für 4 Liter auf 1,43 g Schwefel muß also jedenfalls Raum in dem Kammersystem und den zugehörigen Apparaten sein. Im übrigen führt der Prozeß dazu, daß Schwefeldioxyd in eine Flüssigkeit verwandelt wird — in Schwefelsäure; zu diesem Zwecke treten andere Gase und Dämpfe vorübergehend hinzu. Es ist hiernach von der Art des Arbeitens, von der richtigen Vermischung der Gase abhängig, wieviel Raum für diese vorübergehend vorhandenen Gase noch beansprucht wird, und so gilt als Normalzahl: 1 cbm Kammerraum für Verbrennung von 1 kg Schwefel in 24 Stunden. Diese kann durch Verbesserungen im Betriebe vermindert werden, wie es tatsächlich immer geschieht.

Die Normalzahl, mit der man zu vergleichen hat, wird aber mit Notwendigkeit größer, wenn man nicht Schwefel, sondern Schwefelmetalle verbrennt, wie es bei uns gewöhnlich der Fall ist. Dann steigert sich ja der Verbrauch von Sauerstoff, weil die Metalle zugleich oxydiert werden, und zwar in dem Verhältnis der folgenden Gleichungen:

$$S_4 + 12\,O + 4\,H_2O = 4\,SO_4H_2.$$
$$Fe_2S_4 + 15\,O + 4\,H_2O = 4\,SO_4H_2 + Fe_2O_3.$$
$$Zn_4S_4 + 16\,O + 4\,H_2O = 4\,SO_4H_2 + 4\,ZnO.$$

Da nun auch dieser Sauerstoff der Luft entnommen wird, und die übrigen vier Fünftel der Luft sich dem Schwefeldioxyd beimengen, so wird das Gasvolumen bei Verbrennung von Kies oder Blende notwendig und erheblich größer als bei Verbrennung von Schwefel allein.

Bei uns hat man daher bedeutend größere Kammern von Hause aus gebraucht und findet jetzt noch, mit allen Verbesserungen, große

Schwierigkeit, mit 1 Kubikmeter für 1 kg Schwefel auszureichen. Dazu kommt, daß die Röstgase aus Kies und Blende ärmer an Schwefeldioxyd sind, weil der Stickstoff der Luft so viel mehr ausmacht.

Es ist also klar, daß man vorziehen wird, Schwefel zu verbrennen, wenn es sich darum handelt, ein gegebenes Kammersystem auszunutzen. Weshalb man andererseits Kiese und Blende bei uns vorzieht, ist bereits klargestellt.

Namentlich aber zeigt dieses Beispiel, daß alle diese Dinge Gegenstand von Berechnungen sind. Man muß den Vorgang genau kennen, um zu berechnen, wie die Apparate einzurichten sind, und auch wie groß sie sein müssen.

Die Vorgänge in den Bleikammern. Bei der Bildung von Schwefelsäurehydrat aus Schwefeldioxyd in den Bleikammern spielt die Salpetersäure eine Vermittlerrolle, wie die Kontaktsubstanz bei der Bildung von Anhydrid. Die Rolle ist insofern eine andere, als die Salpetersäure dabei zunächst völlig verändert wird. Sie wird aber durch den Sauerstoff der Luft immer wiederhergestellt, und zwar nach der Theorie vollständig, so daß in der Tat die Oxydation des Schwefeldioxyds auf Kosten der Luft stattfindet. Man muß also sagen, daß die Salpetersäure den ersten Anlaß zur Oxydation gibt und im wirklichen Betriebe stets eine gewisse Menge Salpetersäure verbraucht wird, weil die Vorgänge nicht so glatt verlaufen, wie die Theorie angibt.

Dies ist um so weniger wunderbar, als es verschiedene Theorien zur Erklärung der Schwefelsäurebildung gibt und mehrere Erscheinungen tatsächlich beobachtet werden.

Diese Erscheinungen sind 1. Bildung weißer Kristalle, die durch Wasser leicht zersetzt werden; 2. Auftreten roter Dämpfe und 3. Entfärbung des Dampfgemisches. Diese drei Erscheinungen führen zu folgenden Erklärungen des Vorganges, wenn man verschiedene Mengenverhältnisse berücksichtigt.

I. Bei molekularen Mengen oder bei Überschuß von Schwefeldioxyd haben wir:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Nitrosulfonsäure.}}{SO_5NH}$$

Es bildet sich Nitrosulfonsäure, $SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$. Dies ist eine der Chlorsulfonsäure entsprechende Verbindung, welche weiße Kristalle bildet. Es sind Prismen, die bei 73° schmelzen. Wenn diese Verbindung mit Wasser zusammenkommt, zersetzt sie sich:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Nitrosulfonsäure}}{SO_5NH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

Auf diese Weise entsteht Schwefelsäure und daneben die an ihrer blauen Farbe zu erkennende salpetrige Säure. Die letztere wirkt ihrerseits auf ein zweites Molekül Schwefeldioxyd ein:

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Salpetrige Säure}}{2\,HNO_2} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} = \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

Es bildet sich also zweimal Schwefelsäure, indem 1 Molekül Salpetersäure so zur Wirkung kommt, daß Stickstoffoxyd gebildet wird. Dieses Stickstoffoxyd enthält nun noch den gesamten Stickstoff der angewendeten Salpetersäure. Wenn also die letztere daraus wiederhergestellt werden kann, so beginnt der Prozeß von neuem.

Die Wiederherstellung durch Luft und Wasser wird zuerst durch Bildung der roten Dämpfe angezeigt. Sie verläuft wie folgt:

$$\text{IV.}\quad \underset{\text{Stickstoffoxyd (farblos)}}{NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Stickstoffperoxyd (rote Dämpfe)}}{NO_2}$$

$$\text{V.}\quad \underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{3\,NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure (farblos)}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Stickstoffoxyd (farblos).}}{NO}$$

Man beobachtet somit abwechselnd Rotfärbung und Entfärbung des Dampfgemisches, entsprechend abwechselndem Prozesse. Das Ergebnis des Vorganges, der mit molekularen Mengen eingeleitet und durch weiteres Zutreten von Schwefeldioxyd fortgeführt ist, stellt sich dar als zweimalige Bildung von Schwefelsäure und theoretisch vollständige Rückbildung der angewendeten Salpetersäure durch Luft und Wasser.

Etwas anders verläuft der Prozeß, wenn man annimmt, daß zunächst ein Überschuß von Salpetersäure zur Wirkung kommt. Dann hat man:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Stickstoffperoxyd (rote Dämpfe)}}{2\,NO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2};$$

aber dann bei Zutreten von Wasser die Vorgänge von Gleichung V und IV, wie oben.

Man beobachtet also wieder in regelmäßigem Wechsel zwei der oben bezeichneten Erscheinungen: rote Dämpfe und deren Verschwinden. Die Kristallbildung aber tritt unter diesen Umständen nicht ein.

Im ganzen nehmen diese Gleichungen an, daß die Reduktion der Salpetersäure bei Stickoxyd stehen bleibt. Das ist richtig bei mäßiger Temperatur. Natürlich wird Stickstoffoxyd aber auch reduziert, wenn der Vorgang bei zu hoher Temperatur stattfindet. Dann entsteht Stickstoffoxydul oder Stickstoff, und beide sind für die Regeneration der Salpetersäure nicht zugänglich — sie bedeuten entsprechende Verluste.

Nun kann die Temperatur nicht ganz niedrig gehalten werden, weil Wasser für die Reaktion erforderlich ist, und dieses nur in Form

von Dampf gleichmäßig durch den ganzen Raum zu verteilen ist. Auch erfordern viele Kiese hohe Rösthitze und liefern heiße Gase in die Kammern. Verluste von Stickstoffverbindungen sind also nicht zu vermeiden. Im übrigen braucht man aber nur Wasser und Luft. Dadurch wird das Ganze so billig, daß es vorläufig seinen Vorzug behält.

Was nun in durchsichtigen Gefäßen durch genaue Beobachtung der Farbe und sonstiger Erscheinungen beurteilt werden kann, muß in dem großen und dunklen Kammersystem natürlich durch allgemeine Vorschriften geregelt und in anderer Weise kontrolliert werden. In erster Linie kommt es darauf an, zu sichern, daß alles Schwefeldioxyd in Schwefelsäure übergeführt wird, und dies wird gesichert, indem man ihm einen Überschuß der Reagenzien zuführt, d. h. sowohl von Luft wie von Wasserdampf und Salpetersäure. Die Folge davon ist, daß man einerseits einen Gasstrom durch das Apparatensystem hindurchleitet, welcher auch am Ende noch einen Überschuß von Stickstoffverbindungen, insbesondere von Stickstoffperoxyd, enthält, anderseits Wasser behält, welches von dem Hauptprodukt, der Schwefelsäure, vollständig festgehalten wird, so daß diese in unerwünschter Weise verdünnt ausfällt.

Deshalb ist später zu zeigen, wie man die Zersetzungsprodukte der Salpetersäure verwertet und die Schwefelsäure konzentriert, die aus richtigem Betriebe der Kammern hervorgeht.

Zunächst handelt es sich um die Einrichtungen, durch welche Wasser, Salpetersäure und Luft in dem erforderlichen Überschusse zugeführt werden, und um die Kontrolle des Vorganges, d. h. der Überführung des Schwefeldioxyds in verdünnte Schwefelsäure.

Diese in dem Kammersystem angebrachten Einrichtungen sind folgende:

1. Zuströmungsrohre für Wasserdampf, der aus dem Dampfkessel kommt, oder Platindüsen zum Verspritzen von Wasser.

Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2}$$

braucht man 1 Molekül Wasser auf 1 Atom Schwefel, also 18 Gewichtsteile Wasser auf 32 Gewichtsteile Schwefel. In der Tat werden etwa 60 Gewichtsteile Wasser auf 32 Gewichtsteile Schwefel verbraucht, also mehr als das Dreifache dessen, was die Gleichung fordert. Die Folge davon ist, daß man eine stark verdünnte Säure in den Kammern erhält, nämlich eine solche von dem spezifischen Gewicht 1,5 statt der konzentrierten von 1,84 spezifischem Gewicht.

2. Mit dem Schwefeldioxyd aus den Brennern kommt ein Über-

schuß von Luft, so daß der Oxydationsvorgang in der Kammer ohne Schwierigkeit fortgeht. Der Überschuß ist aber auch erforderlich, wie gleich klar wird.

Was die Salpetersäure bzw. deren Spaltungsprodukte betrifft, so kommen diese hauptsächlich von einer noch besonders zu erklärenden Einrichtung, von der „Regeneration" der Salpetersäure, her, und zwar wird dieses Reagens dampf- oder gasförmig von dem Gasstrome (Schwefeldioxyd und Stickstoff) aufgenommen und mitgeführt.

Nur wenn diese Einrichtung nicht genügt, läßt man die Salpetersäure auf terrassenförmige Einsätze in die zweite Kammer fließen. Darin liegt also die neben der Regeneration erforderliche Zufuhr.

Daß nun die Salpetersäure nicht verbraucht wird, wie es irgendeine einzelne Gleichung fordert, sondern nur entsprechend diesem Gesamtbilde, ergibt sich aus den Zahlen, welche den regelmäßigen Verbrauch angeben. Dem Molekularverhältnis: $SO_2 : HNO_3$ würde ein Gewichtsverhältnis von 64 Schwefeldioxyd : 63 Salpetersäure entsprechen. Bei gewöhnlichem Betriebe, d. h. wenn die Temperatur in der Kammer nicht über 65° C. steigt, braucht man statt dessen auf 100 Gewichtsteile Schwefeldioxyd nur 1,5 Gewichtsteile Salpetersäure, also im Verhältnis von 64 : 1. Bei höherer Temperatur freilich ist der Verbrauch größer, weil die Reduktion bis zu Stickstoffoxydul und Stickstoff geht, welche nicht zu regenerieren sind.

3. Zur Kontrolle der Temperatur dienen Thermometer, $1^1/_2$ Meter über dem Boden der Hauptkammer. Die niedrigste Temperatur, bei der man arbeiten kann, ist 40° C., weil darunter zu wenig Wasser als Dampf besteht. Anderseits hat man oberhalb der Temperatur von 65° größere Verluste von Salpetersäure. Dies muß man bei manchen Erzen, z. B. denen von Rio tinto, in den Kauf nehmen, weil sie bei richtiger Röstung sehr heiße Gase liefern, so daß die Kammer leicht auf 80° kommt.

4. Hat man kommunizierende Rohre nach außen, wo Feststellung des spezifischen Gewichts, Prüfung auf Stickstoffverbindungen usw. regelmäßig erfolgen.

5. Glasscheiben zur Beurteilung der Farbe der Gase, namentlich wo diese in die folgenden Apparate übertreten.

6. Außerdem hat man gewöhnlich Zugmesser, durch welche jeder Wechsel in der Geschwindigkeit der Gasströme angezeigt wird. Zur Beurteilung bzw. Messung von Gasströmen dienen in der chemischen Industrie die sogenannten „Anemometer" (ἄνεμος Wind) als Zugmesser allgemein. Sie werden an Rohrleitungen, Kanälen, Schorn-

steinen usw. angebracht, um die Geschwindigkeit des Luft- oder Gasstroms, der zu einem Apparat oder ins Freie geführt wird, anzuzeigen. Wesentlich zwei Arten gibt es.

a) Glasröhren mit Skala, in welchen sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit befindet. Diese wird durch die Luft- oder Gasbewegung in einem damit verbundenen Kanal mehr oder weniger gehoben bzw. in ein kommunizierendes Rohr gedrückt.

Man macht sie empfindlicher, indem man die Glasröhre, welche die Skala trägt, oben mit einer Erweiterung versieht und dann zwei verschieden gefärbte, nicht mischbare Flüssigkeiten — z. B. rötlich gefärbten Alkohol und Paraffinöl — übereinanderschichtet.

Der Berührungspunkt beider Flüssigkeiten wird auf den Nullpunkt der Skala eingestellt.

Wenn nun ein Gasdruck oder eine saugende Wirkung auf die verhältnismäßig große Oberfläche der Flüssigkeit in der Erweiterung ausgeübt wird, so verschiebt sich der Berührungspunkt der beiden Flüssigkeiten in dem engen kalibrierten Rohr viel stärker, z. B. um 20 Millimeter, wenn oben nur ein Millimeter Unterschied entsteht, bei Verhältnis der Querschnitte von 1 zu 20.

Außerdem macht man die Wirkung, welche von dem, einen Schornstein, einen Kanal, eine Röhre usw. durchstreichenden Gasstrom ausgeht, dadurch stärker, daß man mit dem Anemometer, d. h. mit beiden Enden desselben, zwei Röhren verbindet, welche in den Schornstein usw. eingeführt werden und verschieden geformt sind.

Der Gasstrom tritt dann in die eine Röhre ein und übt Druck aus, während er an der anderen vorbeistreicht und eine saugende Wirkung ausübt. So kommt es, daß schon die kleinste Luftbewegung einen sichtbaren Ausschlag, eine Entfernung des Berührungspunktes vom Nullpunkte der Skala bewirkt.

Es gehören dann Tabellen und Berechnungen dazu, um die Bedeutung des eintretenden Ausschlags anzugeben und die Geschwindigkeit des Gasstroms zu ermitteln, mit Zugrundelegung des Querschnitts des Kanals, in welchem er sich bewegt.

b) Flügelräder aus Metall, die natürlich nur zu benutzen sind, wo kein Rosten zu befürchten ist. Passend hergerichtete Flügelräder dieser Art werden sofort durch den Gasstrom in Bewegung gesetzt. Werden nun diese Umdrehungen durch ein Zählwerk notiert, so braucht man nur das Zählwerk nach einer bekannten Zahl von Sekunden zu arretieren, um den richtigen Anhalt zu bekommen.

Aus dem Ganzen ergibt sich, daß auch die Feststellung des Gehalts eines Gasstroms an irgendeinem Bestandteile keine Schwierigkeit

macht. Wenn der Querschnitt des Schornsteins oder irgendeines Kanals bekannt ist, so braucht man nur mit Hilfe dieser Apparate die Geschwindigkeit des Gasstroms zu ermitteln, um daraus abzuleiten, wie viel Kubikmeter Gas in der Zeiteinheit einen Kanal durchströmen.

Ferner wird dann ein Liter Gas entnommen zur Ermittlung der darin enthaltenen Menge des Schwefeldioxyds usw.

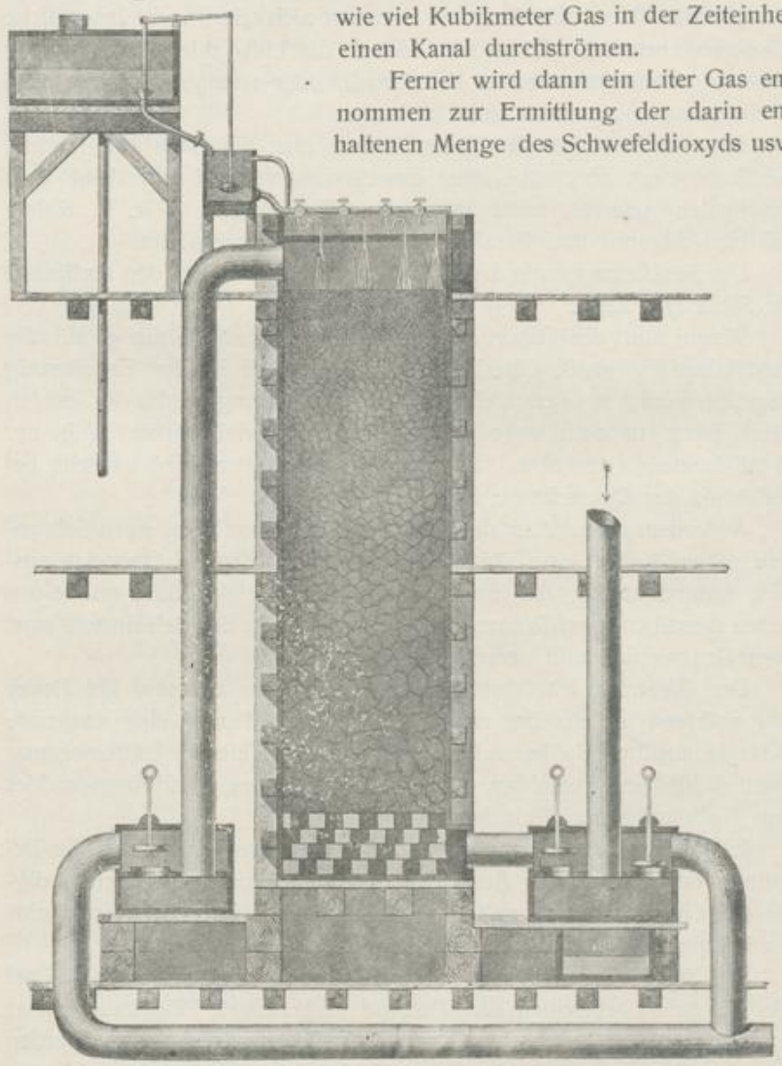

Fig. 17. Gay-Lussac-Turm.

So erhält man alle Daten — die eventuell nach Temperatur usw. zu korrigieren sind — um festzustellen, wieviel Schwefeldioxyd, usw. der Gasstrom in der Sekunde zu- oder abführt.

Die aus den Bleikammern austretenden Gase haben bei richtigem und regelmäßigem Gange eine rote Farbe: sie enthalten Stickstoffperoxyd und je nach den Umständen andere Oxyde des Stickstoffs.

Die erhaltene Schwefelsäure heißt 50er oder „Kammersäure" und hat ein spezifisches Gewicht von etwa 1,5 entsprechend dem erheblichen Gehalt an Wasser. Sie kann natürlich auch Oxyde des Stickstoffs und andere Verunreinigungen enthalten. Bei gut geleitetem Betriebe resultiert sogar eine Säure von 52° B° und zwar in einer Menge von 20 kg für jeden Kubikmeter Kammerraum. Demgemäß ist sowohl mit den Gasen als auch mit der erhaltenen Schwefelsäure eine besondere Behandlung vorzunehmen.

Es folgen also:

Apparate zur Aufnahme und Verwertung von Stickstoffperoxyd, salpetriger Säure usw.

Der Apparat, welcher für diesen Betrieb sehr wichtig geworden ist, wurde zuerst nach Angaben von Gay-Lussac in Chauny (Frankreich) eingeführt für Stickstoffperoxyd. Gay-Lussac hatte gefunden, daß sich das Stickstoffperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure löst und daraus leicht wieder abscheiden läßt. In der Tat kann man zur Abscheidung zwei bequeme Mittel benutzen: 1. Erwärmung und 2. Verdünnung durch Wasser. Außerdem wird Stickstoffperoxyd der Schwefelsäure entzogen durch Zutreten leicht oxydierbarer Stoffe, z. B. durch Schwefeldioxyd. Was die übrigen Stickstoffverbindungen, die hier in Betracht kommen, anbelangt, so wird salpetrige Säure ebenfalls gelöst und dadurch wieder zur Geltung gebracht. Dagegen wird weder Stickstoffoxyd noch Stickstoffoxydul in erheblichem Maße gelöst.

Der Prozeß ist also, wie schon oben erörtert, so zu leiten, daß die überschüssig zugeführte Salpetersäure am Ende des Kammersystems in Form von Stickstoffperoxyd, oder wenigstens hauptsächlich als solches austritt. Um dies zu erreichen, hat man entsprechend den gegebenen Gleichungen genügend Luft zuzuführen, so daß kein Stickstoffoxyd bestehen bleibt. Also sieht man, daß alle Reagenzien — Wasser, Salpetersäure und Luft — reichlich zuzuführen sind.

Dann erfolgt die Aufnahme des überschüssigen Sfickstoffperoxyds durch konzentrierte Schwefelsäure in einem als „Gay-Lussac" bezeichneten Absorptionsturm, aus dem die Gase farblos abgehen müssen.

Über den Absorptionsturm ist das Wesentliche schon beim Schwefeldioxyd angegeben. Natürlich ist es etwas anderes, wenn man Schwefelsäure fein verteilen und als Lösungsmittel benutzen soll, als wenn man mit Wasser arbeitet. Die Abmessung wird genau gemacht, und die

Verteilung geschieht durch Vorrichtungen, die von Schwefelsäure nicht angegriffen werden, z. B. durch das Segner'sche Flüssigkeitsrad. Dies ist eine von der Flüssigkeit selbst in Umlauf gesetzte Zuflußröhre, welche in lauter einzelne Fächer, die nach unten ausmünden, abgibt. Den Gay-Lussac-Turm stellt die Figur 17 dar.

Unten an dem Turm sind Sammelvorrichtungen für die Lösung, die sogenannte „nitrose Schwefelsäure". Die bei richtigem Gange farblos austretenden Gase ziehen zum Schornstein ab und üben dann keine schädliche Wirkung aus.

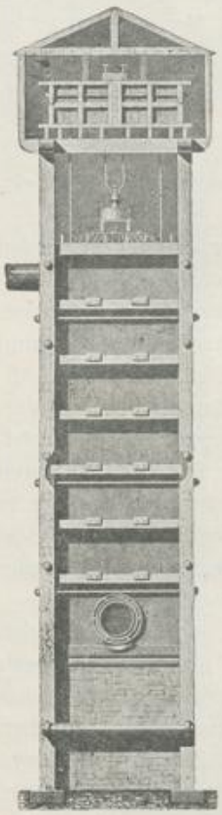

Fig. 18. Glover-Turm.

Die nitrose Schwefelsäure kann man nun in mancherlei Weise wieder nutzbar machen. Die einfachste Art ist, sie in Berührung mit den heißen Gasen, die vom Kiesbrenner kommen, zu bringen.

Das Stickstoffperoxyd wird dann durch die Hitze und durch die Wirkung des Schwefeldioxyds der Schwefelsäure entzogen, so daß es mit dem Gasstrom in die Kammern tritt und dort in der geschilderten Weise wirkt.

Besser ist es, Verdünnung und Erwärmung miteinander zu verbinden. Denn man braucht zur Verdünnung nicht etwa neues Wasser hinzuzusetzen. Der Erfolg tritt ein, wenn man gewisse Mengen der wasserhaltigen Kammersäure mit der nitrosen Säure vermischt, und es wird dann durch die folgende Erwärmung eine gewisse Konzentration dieser Kammersäure — die natürlich nur einen Teil der überhaupt entstehenden ausmacht — bewirkt.

Dazu dient ein Turm mit besonderer Einrichtung, genannt der Glover-Turm. Von diesem gehen die in der nitrosen Säure enthaltenen Stickstoffverbindungen vollständig in die Kammern und es fließt eine Säure von etwa 1,7 spezifischem Gewicht ab, während die oben zugeführte Kammersäure nur etwa 1,5 spezifisches Gewicht hat. Der Gasstrom, welcher in den Turm eintritt und die Stickstoffverbindungen weiterführt, kommt von den Röstöfen, enthält also Schwefeldioxyd. Dies erfordert eine Vermischung der verdünnten Kammersäure und der nitrosen Schwefelsäure unter dem Deckel des Turms, weil bei dieser Vermischung schon nitrose Dämpfe auftreten. Man hat an jedem der Säurebehälter ein Auslaßventil, von welchem ein Rohr zu dem

Verteilapparat führt, und zur Sicherheit je ein Überlaufrohr, welches unter den Deckel führt und dort umgebogen ist. Die Vermischung findet somit unter dem Deckel statt, so daß keine Dämpfe ins Freie entweichen. Der Turm ist im Innern mit Tonringen oder anderen porösen Stoffen ausgesetzt, wie der Gay-Lussac-Turm. Er nimmt unten den Strom der Röstgase auf und mit diesen gehen dann die nitrosen Dämpfe weiter in die Kammern. Dagegen fließt unten Säure mit 120—130° C ab, welche einerseits frei von nitrosen Dämpfen, andererseits stärker als Kammersäure ist.

Mit diesem Glover-Turm verbindet man den Zufluß von fertiger, frischer Salpetersäure, wie auf Fig. 18 angenommen ist, oder man benutzt kleine Apparate, in welchen Salpeter durch Schwefelsäure zersetzt wird, und zwar so viel, daß genügend Salpetersäure in die Kammern gelangt, im Falle die aus der nitrosen Schwefelsäure stammenden Dämpfe nicht genügen. Den Hauptbedarf aber befriedigen diese.

Die von dem Turm abfließende Säure ist natürlich nicht rein. Je besser man die Wärme der Röstgase ausnutzt, um so leichter wird man etwas Flugstaub mitnehmen.

Nach dem Vorstehenden hat man sich folgendes Bild von einer Kammersäurefabrik zu machen:

Luft → Brenner mit Flugstaubkammer → Glover-Turm → Kammersystem → Gay-Lussac-Turm → Schornstein.

Durch das Ganze geht ohne Unterbrechung ein Strom atmosphärischer Luft, und nirgends ist eine Absperrung, sofern nicht grade ein Wechsel der Apparate vorzunehmen ist oder sonst ein besonderer Grund vorliegt. So arbeitet man mit Gasen, die z. B. in Sizilien große Verödung anrichten, bei uns ohne Belästigung. Der Apparat ist verwickelt, die Arbeit mit ihm aber billig, weil man hauptsächlich nur Wasserdampf und Luft gebraucht.

Aus dem Prozesse geht, wenn er mit Kies betrieben wird, eine unreine und jedenfalls eine durch Wasser verdünnte Säure hervor. Je nach der Art des Arbeitens ist das spezifische Gewicht 1,5—1,7. Solche Säure ist nun für viele Zwecke als solche zu gebrauchen, für manche zu konzentrieren, für einige zu reinigen. Daher bleiben die beiden letzteren Vorgänge näher zu bezeichnen.

Reinigung der Schwefelsäure.

Da die in der Schwefelsäure, welche unten aus dem Glover-Turm abläuft, etwa enthaltenen Oxyde des Stickstoffs den Angriff auf Metall heftiger machen, als er von reiner Säure ausgeübt wird, so ist die

Entfernung dieser Beimengungen für die meisten Benutzungen ebenso wesentlich wie die Wiederbenutzung dieser Stickstoffoxyde im Betriebe.

Man prüft also, ob diese Oxyde aus der Schwefelsäure wirklich entfernt sind, z. B. mit Diphenylamin. Ergibt sich hierbei durch die Blaufärbung ein Gehalt von Oxyden, so können diese durch Ammoniak oder Ammoniumsulfat fortgeschafft werden; in allen Fällen tritt dadurch eine Reduktion der Stickstoffoxyde zu Stickstoff ein, denn es ist z. B.:

$$\underset{\text{Stickstoffperoxyd}}{3\,NO_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} = \underset{\text{Stickstoff}}{7\,N} + \underset{\text{Wasser.}}{6\,H_2O}$$

$$\underset{\text{Nitrosulfosäure}}{SO_5NH} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Als feste Verunreinigungen der aus Kiesen hergestellten Kammersäure kommen in Betracht: Blei-, Eisen-, Arsen-, seltener: Selen- oder Thalliumverbindungen.

Die Entfernung der Arsenverbindungen ist für viele Zwecke erforderlich und wird am einfachsten durch Schwefelwasserstoff bewirkt. Man läßt dazu die Säure oben in einen Fällturm eintreten, sorgt für feine Verteilung und führt von unten Schwefelwasserstoff entgegen. Durch diese Behandlung wird auch das etwa vorhandene Stickstoffperoxyd entfernt, und findet daher vor der Konzentration die eine oder die andere Behandlung fast immer statt.

Nach einem neueren Verfahren wird das Arsen auch durch Benzol entfernt; z. B. wird Säure, die 0,1 % Arsen enthält, mit 0,6 % Salzsäure versetzt und dann mit Benzol geschüttelt. Die Arsenverbindung geht in letzteres über.

Die Freiheit von Blei und Eisen bis auf die letzten Spuren wird seltener verlangt; um diese zu erzielen, bleibt nur übrig, die Säure zu destillieren, und wenn Reinheit im allgemeinen erforderlich ist, so tut man besser, nach dem Kontaktverfahren hergestellte Säure zu benutzen.

In einzelnen Fällen wird auch davon Gebrauch gemacht, daß das reine Monohydrat, SO_4H_2 aus konzentrierter Schwefelsäure ausfriert. Dazu ist aber eine mit Eismaschinen herzustellende Kälte von 22° C nötig, und man muß diese im Sommer etwa 18 Stunden lang wirken lassen, damit man nachher die übrige Flüssigkeit von den Kristallen trennen kann. Die letzteren sind dann sofort in den zum Versand bestimmten Gefäßen zu bergen, um sie vor Wasser zu schützen.

Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfat ist also die übliche Reinigung. Ausfrierenlassen bedeutet außer der Reinigung auch Konzentration. Gewöhnlich aber versteht man unter Konzen-

tration der Kammersäure die Verstärkung der Säure durch Austreiben von Wasser in der Hitze. Dieser Betrieb zerfällt in zwei Abschnitte:

1. Konzentration von 50—60° B° (1,5—1,7 spezifisches Gewicht)
2. „ „ 60—66° „ (1,7—1,84 „ „).

Sie findet durch Austreiben von Wasser bei Temperaturen von 130 bis über 330° statt. Man kommt somit dem Siedepunkt der Schwefelsäure 338° nahe, obwohl nie eine Destillation eintritt.

Dabei fragt es sich, welches Material der heißen Säure am besten widersteht, und da findet man für den ersten Abschnitt wieder Blei am besten. Mit Blei ist der Glover-Turm ausgefüttert, in welchem ein Teil der Kammersäure bei 130° C auf das spezifische Gewicht von

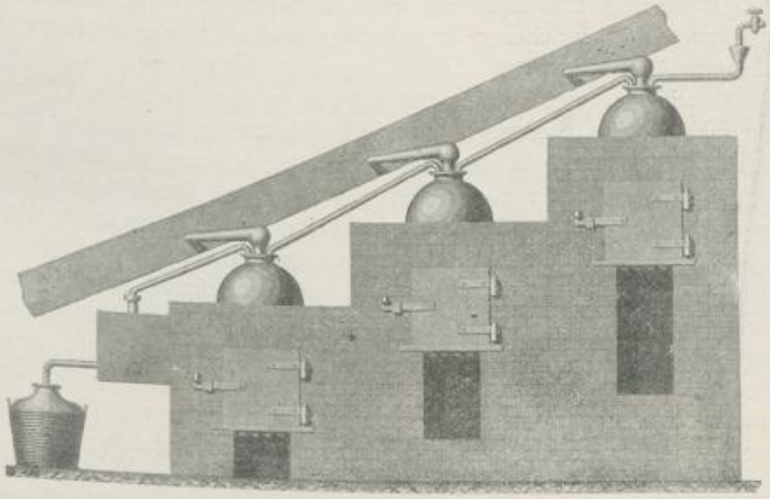

Fig. 19. Glasretorten für Schwefelsäure.

1,7 gebracht wird; aus Blei bestehen auch die Eindampfpfannen, Schlangen, deren man sich sonst bedient. Dabei ist die Erfahrung gemacht, daß nicht grade das reinste, weiche Blei am besten widersteht, sondern antimonhaltiges, hartes.

Blei für diese Zwecke ist also etwas anderes als Blei für Bleiweiß, wie denn überhaupt in der Technik alles dem Verwendungszweck entsprechend ausgesucht wird.

Die Heizung der Bleipfannen kann in der sonst üblichen Weise durch oberschlächtiges Feuer erfolgen, d. h. durch Heizgase, die über die Flüssigkeit streichen und Wasserdampf aufnehmen. Da jedoch leicht Verunreinigung durch die Heizgase bewirkt wird, ist es vor-

zuziehen, Schlangen aus Blei, die mit überhitztem Dampf beschickt werden, in die Schwefelsäure einzulegen. Sie müssen natürlich genau auf ihre Dichtigkeit kontrolliert werden.

So entsteht die zweite bezeichnete Art gebräuchlicher Schwefelsäure, die Pfannensäure.

Es folgt die Konzentration von 60° auf 66° Bé.

Der Angriff auf Blei wird bei zunehmender Stärke und Erhitzung der Säure so stark, daß ein anderes Material gewählt werden muß. Diese Aufgabe ist nicht in abschließender Weise gelöst. Zuerst griff man zu den bei Arbeit im kleinen Maßstabe üblichen Materialien, Glas und Platin. Beide reichen aber für den Betrieb im großen nicht aus.

Glasretorten sind allerdings leicht in passender Weise zusammenzustellen. Ihre Einrichtung ist einfach, wie die vorstehende Figur 19 erkennen läßt.

Durch den weiten Hals der Retorten ziehen die beim Erhitzen bis nahe an den Siedepunkt der Schwefelsäure gebildeten, natürlich stark sauren Dämpfe in den Sammelbehälter ab, um wieder in den Bleipfannen verarbeitet zu werden, während das Produkt der Konzentration durch dünne Rohre, die als Heber wirken, abgezogen wird.

Die Erhitzung wird eine stufenweis zunehmende und damit die Arbeit eine kontinuierliche, wenn man mehrere Retorten in geeigneter Weise verbindet, so daß die letzte am stärksten erhitzt wird. Dabei werden die Glasgefäße aber mürbe und müssen deshalb alle sechs Wochen erneuert werden, wenn man sich nicht den Zufälligkeiten des Bruches aussetzen will. Man braucht also erstens viel Glas und zweitens viel Brennstoff, weil Glas ein schlechter Wärmeleiter ist.

Auch die Benutzung von Platin in solchen Mengen, wie sie für Kessel erfordert werden, ist nicht wohl durchführbar. Die Platinapparate sind zunächst nach dem Muster der Glasretorten gebaut worden, mit Helm, der die Dämpfe abführt, und Heber für die konzentrierte Säure.

Dann ist man auf Pfannen aus Platin übergegangen (siehe Figur 20), weil diese eine günstigere Heizfläche bieten, und zwar stellt man je zwei solcher Pfannen, die nur eine niedrige Schicht von Säure fassen, zusammen, so daß die Verdampfung in zwei Abschnitten, aber kontinuierlich erfolgt, ohne Überfüllen der Säure, welche fortwährend von den Bleipfannen zufließt.

Die erste Platinpfanne, welche die Säure aufnimmt, hat gewellten Boden und nur ein Bleidach mit Öffnungen, aus denen Wasserdämpfe entweichen, während die geringen Mengen mitgerissener Säure sich

daran niederschlagen und zurückfließen. In der zweiten Platinpfanne, welche ebensolchen Boden hat, steigt erst die Temperatur so hoch, daß die Dämpfe belästigende Mengen von Schwefelsäure mitführen. Diese Pfanne ist daher mit Helm versehen und gibt die Dämpfe an einen Kühlapparat ab. Die im Kühlapparat kondensierte Säure kehrt in die Bleipfannen zurück. Die Platinpfannen können auch runde, flache Schalenform haben.

Nun hat Platin aber eine starke Preissteigerung erfahren, wozu der Umstand beiträgt, daß das seltene Metall nicht bloß dem Chemiker dient, sondern für elektrische Glühlampen viel gebraucht wird, und daß die elektrotechnische Benutzung im Zunehmen ist. Diese Preis-

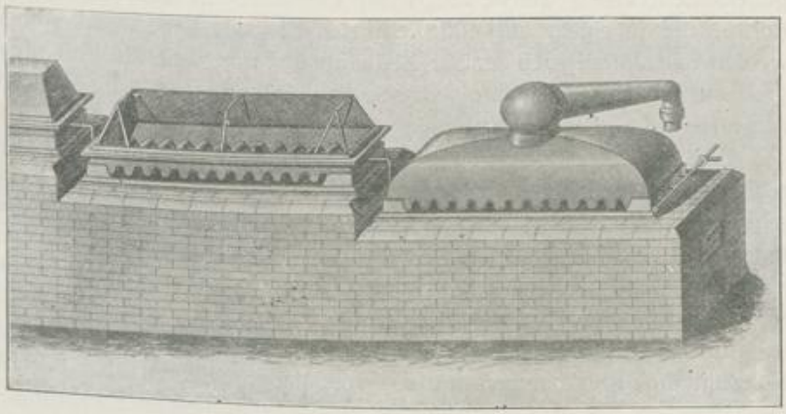

Fig. 20. Platinapparat für Schwefelsäure.

steigerung läßt sich sehr einfach bezeichnen, weil die Produktion stark lokalisiert ist. Rußland liefert etwa 95 % des in der Welt verbrauchten Platins, und dort kostete ein Pud im Jahre 1869 noch 1600 Rubel, im Jahre 1905 schon 19 000 Rubel, während man doch sonst im Laufe der Zeit Verbilligung erwartet.

Deshalb muß man suchen, für große Apparate von Platin abzugehen und, solange dies nicht gelingt, die vorhandenen Apparate so widerstandsfähig wie möglich zu machen. In letzterer Beziehung ist es von Wert, daß man die Abnutzung, welche reines Platin durch andauerndes Erhitzen mit Schwefelsäure erfährt, vermindert hat.

Dies geschieht einmal dadurch, daß man das Platin mit 10 % Iridium legiert, dann aber dadurch, daß man es mit Gold, welches auch in ganz dünner Schicht widersteht, überzieht. Da das Gold leichter schmilzt, so erhitzt man Platin auf den Schmelzpunkt des

Goldes, gießt das Gold auf und walzt nachher das mit Gold überzogene Platin zu dünnem Blech aus.

Die Vergoldung ist wesentlich, wenn man wirklich bis zu 66° Bé geht. Begnügt man sich mit etwas weniger, wie es z. B. für Absorption von Anhydrid richtig ist, so hält Platin Jahre hindurch bei ununterbrochenem Betriebe.

Wichtiger sind die Resultate, die man bereits mit anderen Materialien für die Konzentrationsapparate erzielt hat. Zunächst ist für den allerletzten Abschnitt, d. h. für die Konzentration von 95 auf 100 % Gußeisen verwendbar, weil eine Säure, die so wenig Wasser enthält, Eisen nur sehr wenig angreift, wenn die Luft nicht zutritt. Man benutzt gußeiserne Pfannen, welche sehr wenig Luft zutreten lassen, oder eiserne Rohre, die in einem auf 400° erhitzten Bleibade liegen. Allerdings werden auch diese nach einiger Zeit unbrauchbar, weil die Luft nicht ganz auszuschließen ist, infolgedessen Rostbildung, und dann weiterer Angriff eintritt.

Endlich haben sich gewisse Sorten von Lava, namentlich französische, als genügend widerstandsfähig erwiesen. Aus der Lava schneidet man Platten, kleidet Bleitürme damit aus und bringt im Innern durchlochte Lavaplatten an. Die Schwefelsäure rieselt dann nieder, während heiße Gase (gereinigte Generatorgase) entgegenströmen, und wird auf diese Weise konzentriert.

Im ganzen sind demnach die Schwierigkeiten der Reinigung und Konzentration der Kammersäure so groß, daß für Säuren über 60° Bé der Übergang auf das Kontaktverfahren für die meisten Zwecke gewiesen ist. Dieser wird auch durch die Transportverhältnisse begünstigt. Denn es ist billiger, die Säure ohne Wasser zu versenden und nachher so viel Wasser zuzugeben, wie für den einen oder anderen Zweck geeignet ist.

Verwendungen der Schwefelsäuren der allgemeinen Formel $SO_4H_2 + x\,H_2O$. Diese Säuren dienen in größtem Umfange den Prozessen der Aufschließung von natürlichen Produkten in der chemischen Großindustrie.

Als solche Produkte kommen in Betracht:

1. Chlornatrium und Chlorkalium, die zu Alkalisulfaten, zu Salzsäure usw. verarbeitet werden;

2. ebenso werden die Nitrate und Phosphate zerlegt, um Salpetersäure zu liefern und lösliche Phosphate zu bilden. Auch Aluminiumverbindungen werden mit Schwefelsäure behandelt, um lösliche Salze zu gewinnen — kurz, diese Säuren sind das allgemeine Mittel, welches man in der chemischen Großindustrie anzuwenden pflegt.

Deshalb hat man auch in fast allen Produkten dieser Industrie mit denjenigen Verunreinigungen zu rechnen, welche die Schwefelsäure von ihren Rohstoffen mit auf den Weg bekommt.

Wie wir nun sahen, daß alles Chlornatrium aus Meerwasser stammt, so kann man von den besprochenen Schwefelverbindungen, insbesondere von der Schwefelsäure ziemlich allgemein sagen: sie stammen ab von Schwefelmetallen. Das Schwefeleisen namentlich liefert den Schwefel und den Schwefelwasserstoff in der Natur, den Eisenvitriol und das Schwefeldioxyd, wie das Trioxyd und die Schwefelsäure im Fabrikbetriebe.

Die übliche Art der Darstellung von Kammersäure nun schließt Arsenverbindungen aus Kiesen nicht aus. Man findet daher solche Verbindungen in vielen weiteren Produkten. Daraus ergibt sich, daß man bei Untersuchungen, welche Arsen ergeben, besonders vorsichtig in der Schlußfolgerung sein muß. Das gefundene Arsen kann absichtlich in das untersuchte Objekt hineingebracht worden sein; Spuren von Arsen können aber auch von Präparaten, die mit Schwefelsäure hergestellt sind, herrühren, und das macht in gerichtlichen Fällen einen großen Unterschied.

Zum Beispiel wurde vor einiger Zeit in England Arsen in Bier nachgewiesen, und man schloß zunächst auf absichtlichen Zusatz. Die Sache erklärte sich aber in ganz natürlicher, freilich nicht zu entschuldigender Weise. Das Bier war durch Zusatz von Stärkezucker alkoholreicher gemacht worden, und der benutzte Stärkezucker war mit Hilfe arsenhaltiger Schwefelsäure hergestellt.

3. Außer der Kammersäure, Glover- und Pfannensäure kommt konzentrierte Schwefelsäure in vielen Industrien zur Verwendung und diese soll gereinigt sein. Es fragt sich aber natürlich, ob die Reinigung eine vollkommene war. Beispiele dafür sind die Benutzungen der Schwefelsäure für viele Nitrierungsprozesse, wo sie mit Salpetersäure gemischt wird; bei der eben erwähnten Verarbeitung von Stärke; bei Reinigung der fetten Öle und der Kohlenwasserstoffe; bei der Fabrikation künstlicher Farbstoffe; in der Metallindustrie.

Im ganzen sind es sehr verschiedenartige Benutzungen, sogar solche für Nahrungs- und Genußmittel. Demgemäß werden verschiedene Anforderungen an Reinheit wie an Stärke der Schwefelsäure gestellt.

Um einen Begriff von der Größe der Schwefelsäureproduktion zu geben, seien einige Zahlen angeführt. In Deutschland wurden im Jahre 1908 in 99 Fabriken mit 6800 Arbeitern 1 150 000 t Schwefelsäure hergestellt. Dazu wurden 684 000 t ausländischer, hauptsächlich

spanischer Kiese eingeführt und außerdem 430 000 t inländischer Kiese und Blenden, besonders Zinkblenden, verarbeitet, abgesehen von den geringeren Mengen anderer Rohstoffe.

Fast die Gesamtmenge der Schwefelsäure, welche wir in diesem Umfange erzeugen, wird im Inlande verbraucht.

Die großartigste aller Verwendungen ist die zuerst bezeichnete. Es entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium Salzsäure und Natriumsulfat, zwei Verbindungen, welche praktisch von großer Bedeutung sind:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Chlorwasserstoff (Salzsäure)}}{2\,HCl} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}$$

Voranzustellen ist die

Salzsäure.

Chlorwasserstoff, welcher Chlor usw. liefert.

Eigenschaften: Die Salzsäure ist ein nach dem Verhältnis der Atomgewichte (1 : 35,5) 97 % Chlor enthaltendes Gas vom spezifischen Gewicht 1,26 (auf Luft gleich 1 bezogen). Es hat stechenden Geruch und ätzende Wirkungen. Infolge seiner großen Verwandtschaft zum Wasser bildet es an der feuchten Luft sofort eine nebelartige Verbindung, welche ebenfalls schwerer wie Luft ist; daher kommen leicht Schädigungen durch Salzsäure vor.

Wenn nämlich trockene Salzsäure aus einem Schornstein ins Freie tritt, so entstehen durch Wasseranziehung feine Tröpfchen, welche niederfallen, während trockene Gase in den weiten Räumen der Atmosphäre diffundieren, sofern sie nicht in Menge auftreten, wie bei Schwefeldioxyd erörtert wurde. Da nun die Salzsäurewirkungen auf die Vegetation deutlich sind, aber oft erst an Stellen auftreten, welche weit von dem Ursprungsorte entfernt sind, so hat dies besondere Aufmerksamkeit auf die Sulfatfabriken gelenkt und Anlaß zu Maßnahmen gegeben, auf welche nachher zurückzukommen ist.

Aus der Verwandtschaft der Salzsäure zum Wasser ist schon zu schließen, daß die Löslichkeit eine ungewöhnliche sein muß. 1 ccm Wasser nimmt 440 ccm Salzsäure bei 20° C auf. Die Absorption reiner Salzsäure ist daher lebhafter wie die des Schwefeldioxyds, selbst bei geringer Berührung.

Trotzdem bleibt richtig, was bei Schwefeldioxyd auseinandergesetzt wurde, nämlich daß diese Absorption sehr abhängig ist von den Verhältnissen. Bei der Salzsäure wird insbesondere der Einfluß, welchen die Vermengung mit Luft zur Folge hat, näher zu erörtern sein.

Eine konzentrierte Lösung von Salzsäure in Wasser hat das