Schwefelsäure-Darstellung.

a) Synthese der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure tritt sehr früh im Unterricht auf, sie ist gewissermaßen ein unentbehrliches Handwerkszeug des Chemikers, es ist daher wünschenswert, daß der Schüler mit ihrer chemischen Zusammensetzung, sobald als angängig ist, bekannt gemacht werde. Die fabrikmäßige Darstellung kann zwar erst gezeigt werden, wenn die Salpetersäure und die Stickstoffoxyde bekannt sind, die Herstellung der Schwefelsäure durch einfache Synthese läßt sich aber schon bei Behandlung des Schwefels resp. des Schwefeldioxyds sehr leicht bewerkstelligen. Man kann zeigen, wie sich Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu einem festen Körper vereinigt, der mit Wasser eine Säure giebt, die in allen ihren Eigenschaften mit der käuflichen Schwefelsäure übereinstimmt.

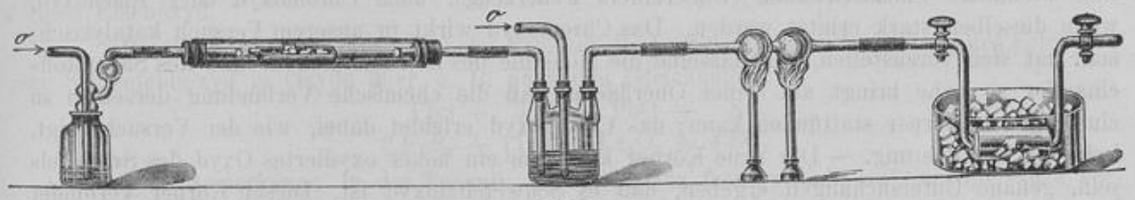

Fig. 1.

Versuch: Der Apparat, dessen Anordnung Figur 1 zeigt, besteht aus einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer, einer Trockenflasche mit Schwefelsäure, einem 30 cm langen und 2 cm weitem Glasrohr, in welches sich bequem ein Porzellanschiffchen einschieben läßt, einer dreihalsigen Woulff'schen Flasche mit Schwefelsäure — statt dieser auch irgend eine Flasche mit dreifach durchbohrtem Kork — an diese schließt sich ein Kugelrohr, dessen Kugeln etwa zur Hälfte mit Chromoxyd oder Platinasbest gefüllt sind und an dieses eine durch Glashähne verschließbare **U**-Röhre. Dieser Condensationsapparat wird gekühlt in einer mit Eis und Kochsalz gefüllten Schale.

Zur Ausführung des Versuchs wird der Gasometer mit Hülfe eines **T**-Rohres durch Schläuche mit der Trockenflasche und dem durch den mittleren Tubus gehenden Rohr der Woulff'schen Flasche verbunden, dann der Kork an dem der Trockenflasche zugekehrten Ende aus der Röhre gezogen, das Schiffchen mit Schwefelstücken so weit in die Röhre geschoben, daß es noch halb herausragt und darauf der Schwefel entzündet. Jetzt öffnet man den Gasometer, so daß ein mäßiger Gasstrom austritt, hält die durch den Verschlußkork gehende, etwa 4 — 5 cm nach Innen über denselben hinausragende Röhre dicht an das Schiffchen, schiebt dasselbe mit dieser Röhre schnell in das weite Rohr und verschließt dasselbe. Der Schwefel bleibt dabei im lebhaften Brennen; ist der Sauerstoffstrom nicht zu stark, so sublimieren nur ganz geringe Mengen Schwefel, die zudem noch durch einen in die Röhre geschobenen Asbestpfropfen zurückgehalten werden können.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Beobachtung: Das durch Verbrennen des Schwefels entstehende Schwefeldioxyd mischt sich in der Woulff'schen Flasche mit Sauerstoff, das Gasgemisch streicht über das Chromoxyd in der Kugelröhre und weiter durch den Condensationsapparat, ohne daß sich die beiden Gase verbinden. Erhitzt man aber das Chromoxyd zu lebhafter Glut, so treten sofort schwere, weiße Dämpfe in den Kühlapparat ein, die teils am andern Ende aus demselben entweichen, teils condensiert werden. Nach etwa fünf Minuten haben sich reichliche Mengen langer, nadelförmiger Krystalle gebildet; man unterbricht den Sauerstoffstrom, schließt schnell die beiden Hähne des Condensationsapparates und nimmt ihn aus der Kühlvorlage. Die Krystalle halten sich, falls der Apparat dicht ist, lange Zeit. Die aus dem Apparat austretenden weißen Dämpfe leitet man in Wasser, die Flüssigkeit erweist sich nachher als Schwefelsäure. Grundbedingungen für das Gelingen des Versuches, d. h. für die Bildung festen Schwefeltrioxyds, sind Trockenheit des ganzen Apparates und ein nicht zu starker Gasstrom, die beiden in die Trockenflasche und in die Woulff'sche Flasche eintretenden Gasströme müssen etwa gleichstark sein.

Resultat: Schwefeldioxyd und Sauerstoff verbinden sich nicht direkt zu Schwefeltrioxyd, wohl aber, wenn ein anderer Körper die Vermittlerrolle übernimmt. Als solche Körper eignen sich besonders Platinschwamm (Döbereiners Feuerzeug), auch Chromoxyd oder Eisenoxyd, wenn dieselben stark erhitzt werden. Das Chromoxyd wirkt in unserem Versuch katalytisch; man hat sich vorzustellen, daß dasselbe die Moleküle des Schwefeldioxyds und des Sauerstoffs einander so nahe bringt auf seiner Oberfläche, daß die chemische Verbindung derselben zu einem neuen Körper stattfinden kann; das Chromoxyd erleidet dabei, wie der Versuch zeigt, keinerlei Veränderung. — Der neue Körper kann nur ein höher oxydiertes Oxyd des Schwefels sein, genaue Untersuchungen ergeben, daß es Schwefeltrioxyd ist. Dieser Körper verbindet sich begierig mit Wasser zu Schwefelsäure. Die durch unseren Versuch vorgeführten chemischen Processe verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$S + O_2 = SO_2$$
$$SO_2 + O = SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

b) Fabrikation der Schwefelsäure.

Aus der Synthese der Schwefelsäure ergiebt sich, daß zur Herstellung derselben Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser notwendig sind. Bei der Fabrikation sind also diese Materialien zunächst zu beschaffen und dann in geeigneter Weise zusammenzubringen, sodaß sie sich vereinigen können. Früher stellte man das Schwefeldioxyd durch Verbrennen von Schwefel her, seit Monopolisierung des sicilianischen Schwefels, 1838, wodurch der Preis auf das Dreifache stieg, mußte man in der Technik daran denken, das zur Fabrikation der Schwefelsäure nötige Schwefeldioxyd auf anderem Wege zu gewinnen. Die Notwendigkeit, das beim Abrösten der Kiese auftretende Schwefeldioxyd unschädlich zu machen, führte bald dazu, die Röstgase für die Schwefelsäure-Fabrikation zu benutzen. Heute gewinnt man das zur Herstellung fast aller Schwefelsäure nötige Schwefeldioxyd durch Abrösten von Schwefelverbindungen.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Unter den geschwefelten Erzen kommen zunächst in Betracht: Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies und Schwefelkies. Für den Schulversuch eignet sich jedes dieser Erze. Bleiglanz und Zinkblende oxydieren allerdings ziemlich schwer, sie müssen sehr fein gepulvert und beim Überleiten der Luft scharf erhitzt werden; Kupferkies und besonders Schwefelkies können grobgepulvert angewendet werden, sie glühen schon beim Erwärmen im Luftstrom lebhaft auf. Es ist vorteilhaft, bei diesen Versuchen möglichst reine, arsenfreie Erze anzuwenden, da sonst die Röstgase stark mit arseniger Säure verunreinigt sind.

Versuch: In eine 20—30 cm lange Röhre aus schwer schmelzbarem Glas oder in eine Kugelröhre werden einige Gramm eines Sulfides gebracht, die Röhre je nach der Natur des gewählten Sulfides mehr oder weniger stark erhitzt, und aus dem Gasometer ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom durch die Röhre geleitet.

Beobachtung: Das aus der Röhre austretende Gas riecht stark nach Schwefeldioxyd und ist oft mit weißen Dämpfen gemischt, die sich beim Einleiten des Gases in Wasser als unlösliches, weißes Pulver auf der Oberfläche sammeln (Arsenik resp. Zinkoxyd). Nach Beendigung des Versuches findet sich in der Röhre in jedem Falle ein Körper von anderer Farbe als das eingebrachte Sulfid, z. B. nach der Verwendung von Schwefelkies ein braunrotes Eisenoxyd.

Resultat: Die Sulfide gehen beim Erhitzen im Luftstrom unter Oxydation des Schwefels zu Schwefeldioxyd in Oxyde über, z. B. nach den Gleichungen:

$$PbS + 3\,O = PbO + SO_2$$
$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$

Anmerkung: In der Technik wird Bleiglanz fast garnicht auf Schwefelsäure verarbeitet und Zinkblende in größerem Umfange erst in neuster Zeit. Die Gründe sind folgende: Die Sulfide oxydieren an der Luft zu Sulfaten, manche, z. B. Schwefelkies, schon bei gewöhnlicher Temperatur (Schwefelkies in mineralogischen Sammlungen), vorzüglich aber verläuft diese Reaktion neben der Oxydation zu Oxyd bei höherer Temperatur. Es bildet sich demnach beim Rösten von Bleiglanz Bleisulfat, eine Verbindung, welche erst bei Weißglut sich zersetzt in Bleioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Diese Bildungsweise des Schwefeldioxyds durch Zersetzung der Sulfate der Schwermetalle beruht auf der Zersetzung, welcher die Schwefelsäure bei sehr hoher Temperatur selbst unterliegt. Läßt man Schwefelsäure auf einen stark erhitzten Gegenstand tröpfeln, so zerfällt sie in die Körper, aus denen sie dargestellt wird, in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser. Ganz analog zerfallen die Sulfate z. B.

$$PbSO_4 = PbO + SO_2 + O.$$

Eine vollständige Gewinnung des im Bleiglanz enthaltenen Schwefels in Form von Schwefeldioxyd ist also erst bei Weißglut möglich und daher im Großen mit Vorteil nicht ausführbar.

Ebenso verlangt das Zinksulfat ziemlich hohe Temperaturen zur Zersetzung; beim Abrösten der Zinkblende in offenen Flammöfen enthalten die Röstgase kaum 1 vol. % Schwefeldioxyd[1]) und eignen sich daher nicht zur Schwefelsäurefabrikation. Es sind in Folge dessen eine Anzahl Öfen eigens zum Abrösten der Zinkblende con-

[1]) Ost, Chem. Technologie pag. 50.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

struiert worden, deren gemeinsames Princip ist, unter Anwendung hoher, durch Gasfeuerung erreichter Temperaturen, die Zinkblende in geschlossenen Ofenräumen, sogen. Muffeln, zu erhitzen, sodaß sich die Röstgase nicht mit den Feuerungsgasen mischen können, wie es bei den Flammöfen geschieht, und somit einen höheren Gehalt an Schwefeldioxyd erreichen.[1])

Die kupferhaltigen Kiese bedürfen beim Abrösten nur geringer Wärmezufuhr und lassen sich daher in Flammöfen abrösten. Schwefelkies brennt bekanntlich, einmal entzündet, an der Luft weiter, die bei der Oxydation entstehende Wärme genügt, um den Schwefelkies im Brand zu halten; man hat die Pyrite daher stets, wenn es nicht auf die Gewinnung des Schwefeldioxyds ankam und man dasselbe in die Luft gehen lassen durfte, in großen Haufen im Freien abgeröstet, wie das noch heute bei der Clausthaler Hütte geschieht.

In den Schwefelsäure-Fabriken werden die Pyrite in Herdöfen abgeröstet, deren Konstruktion je nach Korngröße des Erzes verschieden ist; für Feinkies sind die Plattenöfen von Malétra[2]) heute am meisten im Gebrauch. Die Röstgase enthalten höchstens $8^1/_2$ % Schwefeldioxyd. Außer den geschwefelten Erzen werden in der Technik noch die sogen. Blei- und Kupfersteine, schlackenartige Hochofenprodukte, die wesentlich aus Sulfiden bestehen, und die Leuchtgasreinigungsmasse, die bis 40 % Schwefel enthält, abgeröstet zur Gewinnung von Schwefeldioxyd.

Zur Demonstration der Schwefelsäure-Fabrikation im Unterricht wird das Schwefeldioxyd gewöhnlich durch Reduktion der Schwefelsäure mit Kupfer dargestellt. Das ist nach meinem Dafürhalten nicht praktisch, denn zunächst ist es unpädagogisch, von einem Körper auszugehen, den man erst darstellen will, und ferner entfernt man sich weit von den in der Technik obwaltenden Verhältnissen. Beide Übelstände sind leicht zu umgehen, wenn man zur Gewinnung des Schwefeldioxyds Schwefelkies abröstet. Dieser Weg ist zudem mindestens ebenso bequem und einfach, wie der des Erhitzens von concentrierter Schwefelsäure und Kupfer, und hat noch den Vorzug, daß auch die Flugstaubgänge der Fabriken zur Anschauung gebracht werden können.

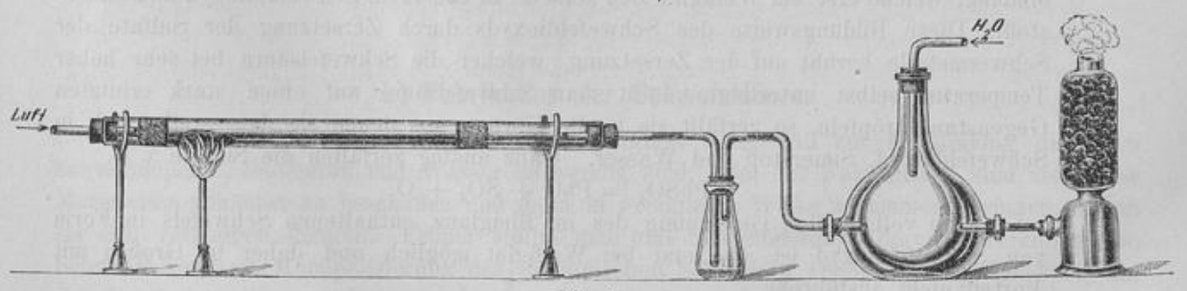

Fig. 2.

Versuch: Die Anordnung des Apparates zeigt Figur 2. Eine etwa 40 cm lange böhmische Röhre wird an ihrem einen Ende mit etwa 10 g grobgepulvertem Schwefelkies

[1]) Fischer, Chem. Technologie 1893 pag. 357—377.
[2]) Ost, pag. 50.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

beschickt, am anderen Ende wird ein 5 cm langer Asbestpfropfen eingeschoben und dann die Röhre an beiden Enden mit einfach durchbohrten Korken, durch deren Durchbohrungen Glasröhren gehen, verschlossen; man hat so den Röstofen mit den Flugstaubgängen. Das Ende, an welchem der Schwefelkies liegt, wird mit dem mit Luft gefüllten Gasometer in Verbindung gesetzt, das andere mit einem kleinen Kolben mit doppeltdurchbohrtem Kork, auf dessen Boden man einige ccm Salpetersäure gießt. Diese Vorlage wird weiter in Verbindung gesetzt mit einem großen, die Bleikammer darstellenden Kolben, dessen Einrichtung die Figur zeigt. Ist man nicht im Besitz eines solchen Kolbens, so benutzt man einen gewöhnlichen, dessen dreimal durchbohrter Kork drei Glasröhren trägt; die eine, bis auf den Boden reichende, dient zur Einleitung der Röstgase und Stickstoffoxyde, die andere zur Zuleitung von Wasserdampf, die dritte zur Ableitung der Gase aus der Kammer. Diese wird verbunden mit einem Trockenturm, der gefüllt ist mit groben, mit conc. Schwefelsäure getränkten Koksstücken (Gay-Lussacturm). Die Gase treten von unten in diesen Turm ein. —

Zur Ausführung des Versuches wird der Schwefelkies mit einer Bunsenflamme erwärmt, und dann ein kräftiger Luftstrom mit Hülfe des Gasometers durch das Rohr geleitet. — Es ist nötig, einen ziemlich kräftigen Luftstrom zu verwenden, damit aller Schwefel des Schwefelkieses verbrennt. Schwefelkies, FeS_2, verliert schon bei gelindem Erhitzen unter unzureichendem Luftzutritt, z. B. in einer Retorte oder im Röhrchen, einen Teil seines Schwefels und geht in Einfachschwefeleisen, FeS, über; bei stärkerem Erhitzen lassen sich bis 50 % Schwefel aus dem Kies austreiben, dabei schmilzt dann aber das FeS und fließt in den Apparat. Ist also bei unserem Versuch der Luftstrom zu schwach, so destilliert viel Schwefel in den kalten Teil der Röhre.

Beobachtung: Der Schwefelkies glüht auf, in dem kalten Teil der Röhre setzen sich event. feste, weiße Massen an, die Röstgase treten in die Vorlage, und sofort werden hier rote Dämpfe bemerkbar, die sich mit den Röstgasen mischen und in den großen Kolben eintreten; an dessen Wänden bilden sich nach 4 bis 5 Minuten schöne, eisblumenartige Krystalle. Leitet man jetzt das zur Bildung von Schwefelsäure noch fehlende Material, Wasserdampf, in den Kolben, so verschwinden die Krystalle schnell unter Aufbrausen; es entwickeln sich lebhaft rote Dämpfe im Kolben; an den Wänden desselben und auf dem Boden sammelt sich eine Flüssigkeit, die sich als Schwefelsäure erweist.

Fährt man dann mit Einleiten von Wasserdampf fort, sodaß immer Röstgase, Stickstoffoxyde und Wasserdampf gleichzeitig in den Kolben eintreten, so bilden sich die Krystalle überhaupt nicht, es entsteht sofort Schwefelsäure, der Kolben bleibt stets mit roten Dämpfen gefüllt, die zum Teil durch den, den ganzen Apparat beständig durchstreichenden Gasstrom mit fortgeführt werden in den Koksturm; wenn die Dämpfe diesen aber oben verlassen, sind sie ganz weiß und bei guter Regulierung des Gasstromes fast geruchlos, alle roten Dämpfe sind also im Koksturm von der conc. Schwefelsäure zurückgehalten worden.

Resultat: Die heißen Röstgase: Stickstoff, Sauerstoff und Schwefeldioxyd treffen in der Vorlage auf Salpetersäure, diese zersetzend in Stickstofftrioxyd, Wasser und Sauerstoff nach der Gleichung:

$$\text{a)}\ 2NO_2OH = N_2O_3 + H_2O + O_2.$$

Diese Zersetzungsprodukte treten mit dem Schwefeldioxyd zusammen und bilden mit diesem eine feste Verbindung, die sich in Krystallen, teils schon an den Wänden der Vorlage, be-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

sonders aber im großen Kolben ansetzt; das sind die sogen. Bleikammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure nach Lunge),

$$\text{b)}\ 2SO_2 + N_2O_3 + H_2O + O_2 = 2SO_2\begin{matrix}OH\\ONO.\end{matrix}$$

Tritt jetzt Wasserdampf in den Kolben, so zerfällt diese Verbindung in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd nach der Gleichung:

$$\text{c)}\ 2SO_2\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} + HOH = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3.$$

Dieses Stickstofftrioxyd spielt nun im weiteren Verlaufe des Processes, wenn beständig Wasserdampf zugeleitet wird, die Rolle des Vermittlers (vergl. Chromoxyd bei der Synthese der Schwefelsäure) für die Aufnahme des den Röstgasen beigemischten Luftsauerstoffs durch das Schwefeldioxyd. Die durch die Gleichungen b und c ausgedrückten Vorgänge verlaufen dann im Kolben unmittelbar nacheinander, und es ist ohne weiteres klar, daß theoretisch nur ein Molekül Stickstofftrioxyd, entstanden aus 2 Molekülen Salpetersäure, nötig ist, um unbegrenzte Mengen atmosphärischen Sauerstoff an das Schwefeldioxyd heranzuführen zur Bildung von Schwefelsäure. Das Stickstofftrioxyd kann passend verglichen werden mit dem Kaufmann, der die ständige Vermittelung besorgt zwischen dem Producenten, hier der Luft, und dem Consumenten, dem Schwefeldioxyd.

Unser Versuch zeigt uns aber, daß dieser ideale Verlauf nicht völlig erreicht werden kann, denn mit den Röstgasen tritt auch eine große Menge Stickstoff in den Kolben ein. Derselbe geht, ohne sich an den Reaktionen zu beteiligen, durch den Apparat und reißt dabei je nach Stärke des Gasstromes eine mehr oder weniger große Menge wertvoller Stickstoffverbindungen mit fort. Dieser Verlust müßte beständig durch Zufuhr entsprechender, neuer Mengen Salpetersäure gedeckt werden, wenn man nicht in der Lage wäre, die aus der Anlage fortgeführten Stickstoffverbindungen wiederzugewinnen. Wie das geschieht, zeigt der Versuch in einfachster Weise, die Gase werden im Koksturm von conc. Schwefelsäure absorbiert.

Schließlich kann durch eine kleine Abänderung in der Anordnung der Apparate noch gezeigt werden, wie diese Stickstoffverbindungen wieder in den Proceß zurückgeführt werden können. Nimmt man den Turm, nachdem der Versuch einige Zeit im Gange gewesen und die Schwefelsäure Stickstoffverbindungen absorbiert hat, hinter dem Kolben fort und schaltet ihn, statt der Vorlage mit Salpetersäure, zwischen Röhre und Kolben ein, sodaß die Röstgase unten eintreten, so streichen diese jetzt durch den Turm, entreißen der Sckwefelsäure, mit der sie auf großer Oberfläche in Berührung kommen, die Stickstoffverbindungen und führen sie von neuem in den Proceß ein, es geht also nichts verloren.

Anmerkung: Vorstehende Darstellung enthält in Kürze die wesentlichen Reaktionen, wie sie Lunge in neuerer Zeit in seiner Theorie des Bleikammerprocesses gegeben hat. Dieser, auf sehr ausgedehnte, exacte Untersuchungen der Bleikammergase sowohl wie der Reaktionen der Stickstoffoxyde[1]) sich gründenden Theorie ist, soweit ich die neuere Literatur habe verfolgen können, außer von Raschig[2]), dessen Einwände aber von Lunge widerlegt sind[3]), nicht widersprochen worden. Die neueren Lehrbücher

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**. pag. 1388.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. **241**, pag. 161 und **248**. pag. 123.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**. pag. 67.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

der chemischen Technologie (Fischer, Ost, Borchers) haben die Lunge'sche Erklärung acceptiert; ich habe deshalb kein Bedenken getragen, dieselbe, statt der früheren Theorie von Berzelius, der Darstellung des Processes für den Unterricht zu Grunde zu legen.

Nach Berzelius sollen bekanntlich Stickstofftrioxyd und Stickstoffdioxyd durch Schwefeldioxyd reduziert werden zu Stickoxyd und dieses soll sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft wieder oxydieren zu den genannten Oxyden. Berzelius erklärt demnach die Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern durch eine abwechselnde Reduktion der Stickstoffoxyde zu Stickoxyd und Oxydation des letzteren zu Stickstofftrioxyd resp. Stickstoffdioxyd. Die Hauptgründe, welche Lunge veranlaßt haben, diese Theorie zu verlassen und seine an deren Stelle zu setzen, sind folgende:

1) Nach Lunge findet sich Stickstoffdioxyd in einer normal gehenden Bleikammer überhaupt nicht, die Analysen ergaben im vorderen Teil des Kammersystems nur Stickstofftrioxyd und Stickoxyd, im hinteren nur Stickstofftrioxyd.

2) Stickoxyd und Sauerstoff treten nur bei Abwesenheit von Wasser zu Stickstoffdioxyd zusammen nach der Gleichung $NO + O = NO_2$; bei Anwesenheit von Wasser bilden sie mit diesem stets Salpetersäure: $2NO + O_3 + H_2O = 2HNO_3$. Da nun aber in einer richtig geleiteten Kammer immer Wasserdampf im Überschuß vorhanden ist, so kann sich aus Stickoxyd, wenn dasselbe überhaupt auftritt im Proceß, nie Stickstoffdioxyd, sondern nur Salpetersäure bilden.

3) Stickoxyd und Sauerstoff können in der Bleikammer niemals Stickstofftrioxyd geben, diese Gase reagieren bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure, und die ist ja in der Kammer überall vorhanden, mit dieser nach der Gleichung:

$$2SO_2(OH)_2 + 2NO + O = 2SO_2\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} + H_2O,$$

geben also Nitrosylschwefelsäure. Wenn demnach Stickoxyd in irgend einer Phase des Processes auftritt, so kann es weder zu Stickstoffdioxyd noch zu Stickstofftrioxyd oxydiert werden, sondern kann nur Nitrosylschwefelsäure geben. Das überall in der Kammer massenhaft auftretende Stickstofftrioxyd kann also seine Existenz nicht einem voraufgegangenen Stickoxyd verdanken, und letzteres kann überhaupt nicht der Überträger des atmosphärischen Sauerstoffs sein im Bleikammerproceß.

Das im vorderen Teil der Kammer sich findende Stickoxyd tritt hier nur dann auf, wenn Schwefeldioxyd im Überschuß vorhanden ist, letzteres wirkt dann auf die schon gebildete Nitrosylschwefelsäure ein und zersetzt diese in Gemeinschaft mit Wasserdampf nach der Gleichung:

$$2SO_2\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} + SO_2 + 2H_2O = 3SO_2(OH)_2 + 2NO,$$

das so entstandene Stickoxyd bildet dann aber mit der Schwefelsäure und Sauerstoff sofort wieder Nitrosylschwefelsäure.

Das massenhafte Auftreten des Stickstofftrioxyds in der Kammer erklärt sich nach Lunge aus der fortwährenden Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure durch Wasserdampf nach Gleichung c. Nach Lunge beruht deshalb der Bleikammerproceß nicht auf einer abwechselnden Reduktion und Oxydation der Stickstoffoxyde, sondern auf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

einer Condensation des Schwefeldioxyds mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf zu Nitrosylschwefelsäure und Wiederabspaltung des Stickstofftrioxyds aus der letzteren durch Wasserdampf.

Für die Erklärung der Vorgänge im Gay-Lussac- und Gloverturm ist die Thatsache wichtig, daß eine Schwefelsäure von der Concentration der Kammersäure Nitrosylschwefelsäure zu lösen vermag. Der aus der Kammer in den Gay-Lussacturm eintretende Gasstrom, wesentlich Stickstoff, führt Stickstofftrioxyd und Nitrosylschwefelsäure fort, letztere wird von der conc. Schwefelsäure im Turm gelöst, erstere giebt mit der Schwefelsäure ebenfalls Nitrosylschwefelsäure:

$$2SO_2(OH)_2 + N_2O_3 = 2SO_2{}^{OH}_{ONO} + H_2O,$$

die sich in der Schwefelsäure löst. Die „Nitrose“ des Gay-Lussacturms und die nitrose Kammersäure verdanken also ihren Stickstoffgehalt der Nitrosylschwefelsäure.

Die „Denitrierung“ dieser Produkte im Gloverturm erfolgt durch folgenden Proceß:

$$2SO_2{}^{OH}_{ONO} + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO,$$

wobei dann das entstehende Stickoxyd sofort wieder Nitrosylschwefelsäure zurückbildet:

$$2NO + 2SO_2 + 3O + H_2O = 2SO_2{}^{OH}_{ONO}.$$

Im Anschluß an unseren Versuch lassen sich nun Anlage und Betrieb einer Schwefelsäurefabrik mit Hülfe der in den meisten Lehrbüchern sich findenden stereotypen Abbildung (event. auch durch eine an der Wandtafel zu entwerfenden Skizze) in allen Einzelheiten leicht demonstrieren. Die in den Röstöfen erzeugten Röstgase streichen zunächst durch längere, gemauerte Gänge, in denen die flüchtigen Oxyde, Arsenik und Zinkoxyd, sich als Flugstaub absetzen, dann treten sie, wenn wir zunächst vom Gloverturm absehen, in einen großen aus Bleiplatten bestehenden Raum, die Bleikammer; häufig liegen auch mehrere solcher Kammern hintereinander. Ein Teil der Röstgase geht aber vor Eintritt in die Kammer zuvor durch ein mit Natronsalpeter und Schwefelsäure gefülltes Gefäß, in welchem die nötige Menge Salpetersäure beigemischt wird; bei anderen Anlagen wird die Salpetersäure direkt in die Kammern eingeführt. Gleichzeitig strömt aus einem, meist unter der Kammer hinziehenden Rohre Wasserdampf in dieselbe. In der Bleikammer bildet sich, wie in unserm Kolben, beständig Schwefelsäure, die sich am Boden sammelt und von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann.

Die Entstehung der Schwefelsäure nach der angeführten Reaktion findet besonders im vorderen Teile der Kammer resp. in der ersten statt, indem hier der von den Röstgasen mitgeführte atmosphärische Sauerstoff fast gänzlich verbraucht wird zur Oxydation des Schwefeldioxyds; im hinteren Teil der Kammer findet sich demnach im wesentlichen Stickstoff, und

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

außerdem, je nach dem Gange des Processes, Stickstofftrioxyd und Nitrosylschwefelsäure, die der Zersetzung durch Wasserdampf entgangen ist. Diese Gase treten aus der Kammer aus, bevor sie aber in den Schornstein gelangen, läßt man sie von unten in einen 20—30 m hohen, ebenfalls aus Bleiplatten bestehenden Turm, den Gay-Lussacturm, eintreten, der mit Koksstücken gefüllt ist, über welche beständig conc. Schwefelsäure herabrieselt. Diese kommt, den abziehenden Gasen entgegenfließend, auf größtmöglichster Oberfläche mit denselben in Berührung und absorbiert die Stickstoffverbindungen: Stickstofftrioxyd und Nitrosylschwefelsäure. Es entsteht die sogen. nitrose Schwefelsäure, die sich unter dem Gay-Lussac in einem Bassin sammelt.

Der Gay-Lussacturm hat also den Zweck, die aus den Bleikammern abziehenden Stickstoffverbindungen zu sammeln und damit einen Verlust jener wertvollen Produkte zu verhüten. Um nun diese Stickstoffverbindungen der Nitrose für den Proceß wieder nutzbar zu machen, hat man noch einen zweiten, dem Gay-Lussac in seinem Bau ähnlichen Turm, der aber meist mit säurefesten Steinen ausgesetzt ist, vor die Bleikammer gelegt. Das ist der Gloverturm. Auf diesen wird die Nitrose hinaufgepumpt und rieselt dann langsam über die Steine im Turm hinab; dem Strom der Nitrose entgegen steigen die Röstgase eines oder mehrerer Kiesbrenner, die nicht direkt in die Bleikammer geleitet werden, sondern erst, nachdem sie den Glover durchzogen haben, in diese gelangen. Diese Röstgase entreißen der Nitrose sämtliche Stickstoffverbindungen — denitrieren dieselbe — und führen sie mit fort in die Kammer.

Durch diese Einrichtung wird erreicht, daß man in der That nur verhältnismäßig sehr geringe Mengen Salpetersäure nötig hat zur Herstellung großer Massen von Schwefelsäure; geringe Verluste an Stickstoff lassen sich allerdings selbst beim besten Betriebe nicht vermeiden, deshalb müssen stets kleine Mengen Salpetersäure in den Proceß eingeführt werden.

Der Gloverturm hat demnach die Aufgabe, die im Gay-Lussac aufgefangenen Stickstoffverbindungen den Röstgasen wieder zuzuführen, die beiden Apparate ergänzen sich also, sie arbeiten gewissermaßen Hand in Hand zur Erreichung desselben Zieles.

Anmerkung: Der Gloverturm erfüllt, außer der angeführten, noch weitere wichtige Aufgaben. Die aus den Kammern abfließende Schwefelsäure — Kammersäure — enthält neben Wasser auch noch Nitrosylschwefelsäure aufgelöst, mit der sie ja in der Kammer reichlich in Berührung kommt, sie ist deshalb nur für wenige Zwecke direkt zu verwenden, — Aufschließen der Phosphate, Vitrioldarstellung, Natriumsulfatherstellung in der Sodaindustrie — sie muß concentriert und denitriert werden, das geschieht im Gloverturm. Man läßt die Kammersäure im Glover hinabfließen, die Wärme der Röstgase, etwa 300° C.[1]), verdampft große Mengen Wasser, die Säure wird also concentriert. Das verdampfte Wasser wird zum großen Teil den Kammern zugeführt und so eine Menge Brennmaterial gespart, welches nötig wäre zur Erzeugung des für den Schwefelsäurebildungsproceß erforderlichen Wasserdampfes.

Der im Glover erzeugte Wasserdampf wirkt ferner gemeinsam mit dem Schwefeldioxyd der Röstgase auf die in der Kammersäure und Nitrose gelöste Nitrosylschwefelsäure und zersetzt diese in Schwefelsäure und Stickoxyd, welches dann

[1]) Ost, pag. 51.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

mit den Röstgasen und Wasserdampf wieder Nitrosylschwefelsäure bildet. Das ist der eigentliche Denitrierungsproceß, welchem die Kammersäure und die Nitrose aus dem Gay-Lussac im Glover unterliegen. Schließlich wirkt der Gloverturm noch dadurch sehr vorteilhaft, daß sich in ihm die heißen Röstgase bei der zu leistenden Arbeit auf eine für den Kammerproceß günstige Temperatur abkühlen, bei zu hoher Temperatur der Röstgase würden die Kammerwände stark angegriffen werden. Durch all diese Einrichtungen ist die Schwefelsäure-Fabrikation heute auf einem Punkte angekommen, daß die Praxis nicht viel mehr von der Theorie lernen kann. Bei sorgfältiger Leitung des Kammerprocesses beträgt die praktisch gewonnene Menge Schwefelsäure, auf H_2SO_4 von 100 % berechnet, aus Pyriten 270—280 Teile aus 100 verbranntem Schwefel. Die Theorie verlangt 306,25 Teile,[1]) mithin ist der Kammerproceß ein sehr vollkommener.

Hochofenprocess.

Dieser großartigste aller Hüttenprocesse eignet sich zur Durchnahme im elementaren Chemieunterricht deshalb ganz besonders, weil die Verarbeitung der Eisenerze auf metallisches Eisen ihrem Wesen nach sehr einfach ist. Die Oxyde des Eisens gehen schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, wenn sie mit Reduktionsmitteln, wie Kohle oder Kohlenoxyd, in Berührung gebracht werden, in metallisches Eisen über, so daß es ohne besondere Schwierigkeiten gelingt, die wesentlichen Vorgänge im Hochofen durch wenige Schulversuche zur Anschauung zu bringen.

Das eigentlich wirksame Reduktionsmittel im Hochofen ist bekanntlich das Kohlenoxyd, daneben wirkt aber die Kohle auch direkt reduzierend auf das Eisenerz ein, wenngleich dieser Vorgang wohl nur von untergeordneter Bedeutung für den Hochofenproceß ist. Wie das Kohlenoxyd im Hochofen durch Reduktion des Kohlendioxyds entsteht, muß, falls die Versuche nicht schon vorher bei anderer Gelegenheit gemacht worden sind, vor der Besprechung des Hochofenprocesses gezeigt werden.

I. Versuch: Eine etwa 30 cm lange Röhre aus böhmischem Glas wird mit einigen Stücken Holzkohle beschickt, an beiden Enden mit einfach durchbohrten Korken, in deren Bohrungen kurze Glasröhren stecken, verschlossen, die Kohle stark erhitzt, und dann ein mäßiger Strom trockenen Sauerstoffs darüber geleitet.

Beobachtung: Nur die vordersten, mit dem Sauerstoff in Berührung kommenden Kohlestücke verbrennen unter lebhafter Weißglut, aus der Röhre tritt ein Gas aus, welches die Flamme erstickt und Kalkwasser trübt. — Die Kohle verbrennt im Sauerstoff zu Kohlendioxyd.

---

[1]) Ost, pag. 52.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Die nun folgenden Versuche 2 und 3 sind unmittelbar hintereinander auszuführen, man braucht dann den Gasofen nur einmal zu erhitzen, und die Versuche nehmen nur wenig Zeit in Anspruch.

2. Versuch: Ein je nach der Größe des vorhandenen Gasofens in seiner Länge zu bemessendes Rohr aus böhmischem Glas wird mit kaum erbsengroßen, gut ausgeglühten Stücken Holzkohle vollständig gefüllt, an beiden Enden mit einem einmal durchbohrten Kork, durch dessen Bohrungen grade Glasröhren gehen, verschlossen. Dieses Rohr wird im Gasofen bis zur hellen Glut der Kohlen erhitzt und dann ein langsamer Strom Kohlendioxyd über die glühenden Kohlen geleitet. Das Gas wird dargestellt aus Marmor und Salzsäure und vor Eintritt in die Röhre behufs Zurückhaltung mitgerissener Salzsäure durch Sodalösung geleitet. Das aus der Röhre austretende Gas läßt man durch einen mit Kalistücken gefüllten Turm (oder **U**-Röhre) streichen, in welchem nicht reduziertes Kohlendioxyd absorbiert wird.

Beobachtung: Aus dem Apparat tritt ein Gas aus, welches nach dem Entzünden mit blauer Flamme brennt. Das Verbrennungsprodukt wird durch einen mit Kalkwasser benetzten, über die Flamme gehaltenen Glasstab als Kohlendioxyd erkannt.

Resultat: Aus früheren Versuchen (Reduktion der Oxyde) ist bekannt, daß Metalloxyde durch glühende Kohle reduziert werden; es darf vermutet werden, daß auch das Kohlendioxyd unter gleichen Verhältnissen einem Reduktionsvorgange unterliegt, da aber aus dem Kohlendioxyd bei dem Versuch ein brennbares Gas entsteht, dessen Verbrennungsprodukt wieder Kohlendioxyd ist, so kann der Proceß nur so verlaufen, daß das Kohlendioxyd reduziert wird zu Kohlenoxyd.

N. B. Zum sichern Gelingen dieses Versuches ist erforderlich, daß die Röhre mit möglichst kleinen Kohlestücken dicht angefüllt ist, daß die Temperatur möglichst hoch und der Gasstrom nicht zu stark ist (etwa 400 Blasen in einer Minute), dann brennt das austretende Gas sicher mit continuierlicher Flamme, während dieselbe sonst leicht erlischt und immer wieder entzündet werden muß, da viel nicht reduziertes Kohlendioxyd durch die Röhre geht. Will man auf das direkte Entzünden verzichten, so kann man das austretende Gas über Natronlauge auffangen und nach Absorption allen Kohlendioxyds entzünden. Der Turm mit Kalistücken ist dann überflüssig.

3. Versuch: An Stelle des Kohlendioxyds wird jetzt ein mäßiger Strom trockenen Sauerstoffs aus dem Gasometer in die Röhre geleitet.

Beobachtung: Die ersten Kohlestücke glühen lebhaft auf, aus dem Apparat tritt ein Gas aus, welches, wie bei Versuch 2, mit blauer Flamme brennt.

Resultat: Die vordersten Kohlestücke verbrennen zu Kohlendioxyd (Versuch 1), dieses wird durch die folgende Schicht glühender Kohlen zu Kohlenoxyd reduziert. Bei diesem Versuch verlaufen also die in 1 und 2 getrennt dargestellten chemischen Processe unmittelbar nach einander in derselben Röhre. 1) $C + O_2 = CO_2$, 2) $CO_2 + C = 2CO$. Die folgenden Versuche 4 und 5 zeigen die Reduktion der Eisenoxyde durch Kohle und Kohlenoxyd.

4. Versuch: Fein gepulverter Roteisenstein wird mit Holzkohle- oder Kokspulver innig gemischt im Probierrohr oder bedeckten Porzellantiegel über der Bunsenflamme 10 Minuten lang erhitzt. Aus der nach dem Erkalten auf eine Glasplatte ausgeschütteten Masse läßt sich das reduzierte Eisen mit dem Magneten in Mengen ausziehen. Der Erfolg zeigt sich noch deutlicher, wenn man zuvor die Kohleteilchen abschlämmt.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Resultat: Holzkohle oder Koks reduzieren in der Hitze Roteisenerz.

5. Versuch: Eine 2 cm weite Röhre aus böhmischem Glas, die etwa 20 cm länger ist als der vorhandene Gasofen, wird soweit mit gut ausgeglühten, erbsengroßen Stücken Holzkohle beschickt, daß das eine Ende bis auf 20 cm leer bleibt. In diesen Teil der Röhre bringt man einige Gramm feingepulverten Roteisensteins, verschließt dieselbe dann an beiden Enden mit einfach durchbohrten Korken, durch deren Bohrungen Glasröhren gehen und legt die Röhre so in den Ofen, daß das Ende, in welchem das Eisenerz sich befindet, herausragt. Nachdem die Kohle zu lebhafter Glut gebracht ist, wird ein langsamer, durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom aus dem Gasometer durch das Rohr geleitet. Der Versuch ist bis dahin eine Wiederholung von Versuch 3 mit der Abänderung, daß statt Sauerstoff Luft übergeleitet wird und bezweckt die Darstellung von Kohlenoxyd. Das Roteisenerz bleibt zunächst unverändert, erhitzt man dasselbe dann aber mit einer einfachen Flamme, so wird es schnell schwarz. Man läßt das Kohlenoxyd etwa 10 Minuten lang über das erhitzte Eisenerz strömen, läßt dann erkalten und schüttet das schwarze Pulver auf eine Glasplatte. Mit dem Magneten läßt sich das reduzierte Eisen ausziehen.

Resultat: Kohlenoxyd reduziert in der Hitze Roteisenerz. Die in der Röhre verlaufenden chemischen Processe lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen: 1) $C + O_2 = CO_2$, 2) $CO_2 + C = 2CO$, 3) $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$.

Anmerkung: Nach Mendelejeff[1]) untersuchten Wright und Luff (1878) die Reduktion verschiedener Oxyde und fanden: a) daß die Reaktionstemperatur von dem Zustande des Oxydes abhängt, denn es wird z. B. gefälltes CuO durch Wasserstoff bei 85° reduziert, während durch Glühen von metallischem oder salpetersaurem Kupfer erhaltenes CuO erst bei 175° reduziert wird; b) daß bei sonst gleichen Bedingungen die Reduktion durch Kohlenoxyd eher beginnt, als durch Wasserstoff, und letztere wiederum eher als durch Kohle; c) daß die Reduktion um so leichter eintritt, je mehr Wärme bei der Reaktion entwickelt wird. Die Reduktion von Eisenoxyd Fe_2O_3, das durch Glühen von $FeSO_4$ dargestellt worden, tritt bei Anwendung von CO bei 202° ein, von H_2 bei 260°, von Kohle bei 430°, während die Reduktion von Fe_3O_4 bei 200° resp. 290° und 450° erfolgt. Aus diesen Untersuchungen erhellt, daß man zu obigen Reduktionsversuchen jedes beliebige Eisenoxyd verwenden kann; am geeignetsten ist natürlich, will man den Hochofenproceß demonstrieren, ein Eisenerz.

Aus Versuch 5 geht nun unmittelbar hervor, daß zur Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen Öfenanlagen dienen müssen, in welche folgende Stoffe einzubringen sind: a) Eisenoxyde, b) Kohle, c) atmosphärische Luft. Da aber die in der Erde vorkommenden Eisenoxyde sehr selten ganz rein sind, sondern stets mit Kieselsäure, Kalk, Thon und anderen mineralischen Stoffen verunreinigt, die man vor dem Einbringen in den Ofen nicht völlig entfernen kann, so ergiebt sich mit Notwendigkeit, daß neben der Reduktion der Eisenerze im Hochofen noch ein Proceß verlaufen muß, der die Entfernung jener Beimengungen (Gangart) bezweckt; das ist die Schlackenbildung. Auf diesen sehr complicierten chemischen Proceß im Unterricht näher einzugehen, erscheint mir nicht wohl möglich; es muß genügen zu sagen, daß die gewöhnlichen Beimengungen Kieselsäure, Kalk und Thon sind, deren Mengenverhältnisse an den

[1]) Grundlagen der Chemie pag. 998 Anm. 5.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

verschiedenen Fundorten der Erze sehr wechseln. Alle drei Körper, in richtigem Verhältnis gemischt, vereinigen sich in der Glut des Hochofens bei etwa 1000° zu einer flüssigen, glasartigen Verbindung, die sich leicht vom Eisen trennt. Wenn demnach die Eisenerze als Gangart Kieselsäure und Kalk führen, so muß man ihnen Thon zusetzen, sind sie durch Kieselsäure und Thon verunreinigt, Kalk, damit sich die Schlacke bilden kann, eventuell ist bei vorherrschendem Kalk oder Thon auch ein Zuschlag von Kieselsäure erforderlich. Es müssen also, je nach der Beschaffenheit der die Erze begleitenden Gangart, als viertes Material noch sogen. Flußmittel in den Hochofen eingeführt werden.

Der Hochofen. Der Ofen, in welchen die genannten Materialien eingeführt werden, ist ein sogen. Schachtofen von meist 18 bis 22 m Höhe. Derselbe zeigt (Fig. 3) im Vertikalschnitt die Form zweier mit ihren größeren Grundflächen aufeinandergestellter, abgestumpfter Kegel, von

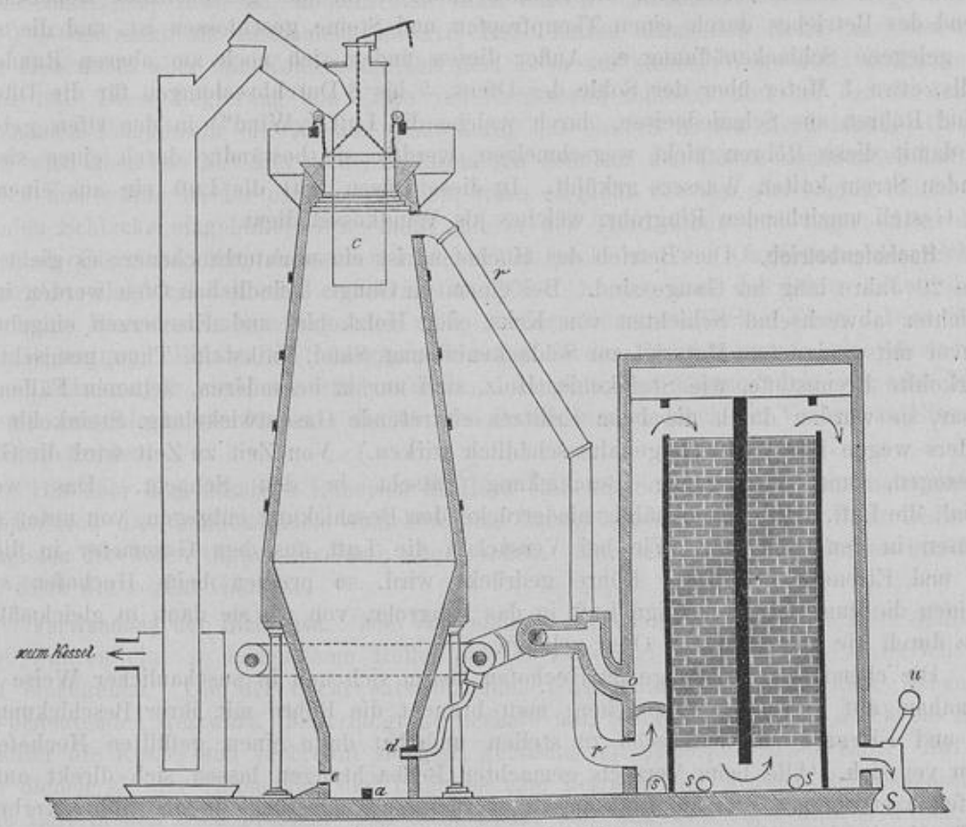

Fig. 3 (nach Fischer und Ledebur).

denen der obere länger ist als der untere; dieser nimmt nach unten hin eine fast cylindrische Gestalt an. Der Ofen ist aus feuerfesten Steinen aufgemauert und entweder von einem Blechmantel umgeben oder nur von zahlreichen schmiedeeisernen Bändern zusammengehalten und ruht auf einem von Säulen getragenen Gußeisenkranze oder auf gemauerten Pfeilern, welche

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

oben durch gewölbte Bogen verbunden sind. Öfen, deren Schacht noch von einem Rauhgemäuer umgeben ist, wie es die Abbildungen in den meisten Lehrbüchern zeigen, sind veraltet und finden sich sehr selten noch im Betriebe. Der Ofen ist oben durch eine Art Trichter aus Eisenblech, den Fülltrichter, und eine in diesen hineingestülpte eiserne Glocke geschlossen; letztere kann mittels Ketten, an denen Gewichte hängen, gehoben und gesenkt werden; durch beide führt das der Ableitung der Gase dienende Mittelrohr c.

Die einzelnen Teile des Hochofens führen in der Technik folgende Bezeichnungen: Der auf der Ofensohle ruhende cylindrische Teil heißt Gestell, unmittelbar über der Sohle Herd oder Eisenkasten. An das Gestell schließt sich die Rast, der untere Kegelstumpf, dann folgt der eigentliche Schacht, dessen weitester, an die Rast angrenzender Teil Kohlensack genannt wird. Der obere Teil des Schachtes heißt Gicht. Das Gestell zeigt dicht über der Ofensohle zwei Durchbrechungen, die Abstichöffnung a für das geschmolzene Roheisen, die während des Betriebes durch einen Thonpfropfen und Steine geschlossen ist, und die etwas höher gelegene Schlackenöffnung e. Außer diesen finden sich noch am oberen Rande des Gestells, etwa 1 Meter über der Sohle des Ofens, 5 bis 8 Durchbrechungen für die Düsen d, das sind Röhren aus Schmiedeeisen, durch welche die Luft („Wind") in den Ofen geblasen wird; damit diese Röhren nicht wegschmelzen, werden sie beständig durch einen sie umfließenden Strom kalten Wassers gekühlt. In diese Düsen tritt die Luft ein aus einem das ganze Gestell umziehenden Ringrohr, welches als Windkessel dient.

Hochofenbetrieb. Der Betrieb des Hochofens ist ein ununterbrochener; es giebt Öfen, welche 20 Jahre lang im Gange sind. Bei einem im Gange befindlichen Ofen werden in den Fülltrichter abwechselnd Schichten von Koks oder Holzkohle und Eisenerzen eingebracht, die zuvor mit geeignetem Material zur Schlackenbildung, Sand, Kalkstein, Thon, gemischt sind. (Unverkohlte Brennstoffe, wie Steinkohle, Holz, sind nur in besonderen, seltenen Fällen verwendbar, sie würden durch die beim Erhitzen eintretende Gasentwickelung, Steinkohle aber besonders wegen ihres Schwefelgehalts schädlich wirken.) Von Zeit zu Zeit wird die Glocke hochgezogen, und die ganze Beschickung rutscht in den Schacht. Das weitere Material, die Luft, tritt, der allmählig niederrückenden Beschickung entgegen, von unten durch die Düsen in den Ofen ein. Wie bei Versuch 5 die Luft aus dem Gasometer in die mit Kohle und Eisenerz beschickte Röhre gedrückt wird, so pressen beim Hochofen starke Maschinen die zum Betriebe nötige Luft in das Ringrohr, von wo sie dann in gleichmäßigem Strome durch die Düsen in den Ofen gelangt.

Die chemischen Vorgänge im Hochofen lassen sich nun in anschaulicher Weise unter Bezugnahme auf Versuch 5 besprechen; man braucht die Röhre mit ihrer Beschickung von Kohle und Eisenerz nur senkrecht zu stellen und hat dann einen gefüllten Hochofen im Kleinen vor sich. Alle beim Versuch gemachten Beobachtungen lassen sich direkt auf den Hochofen übertragen. Wie die Luft nur die vordersten Kohlestücke in der Röhre verbrennt, so trifft die in den Ofen eingepreßte Luft unten in der Rast auf glühende Koks und verbrennt diese zu Kohlendioxyd, wodurch hier eine Temperatur von 2000° und darüber erzeugt wird. Das Kohlendioxyd wird sofort, indem es durch höherliegende Schichten brennender Koks streicht, reduziert zu Kohlenoxyd, welches dann in Berührung mit den heißen Eisenerzen dieselben reduziert zu metallischem Eisen. Dabei wird es selbst wieder oxydiert zu Kohlendioxyd, dieses in Berührung mit glühendem Brennstoff wieder reduziert zu Kohlenoxyd und

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

so fort. Schließlich gelangt das Kohlenoxyd in die Gicht des Ofens, wo die Temperatur nicht mehr hoch genug ist zur Reduktion der Eisenerze, es entweicht, gemischt mit dem Luftstickstoff, der, ohne sich an den chemischen Vorgängen wesentlich zu beteiligen, durch den Ofen geht, als sogen. Gichtgas durch das Mittelrohr c oder durch das Seitenrohr r aus dem Ofen.

Durch die ausgedehnte Berührung der aufsteigenden Gase mit den niederrückenden Brennstoffen und Eisenerzen werden diese in den oberen Regionen des Ofens getrocknet, gelockert und vorgewärmt. Diese allen Schachtöfen eigentümliche Bewegung der erhitzten Körper und der als Träger der entwickelten Wärme auftretenden Gase ermöglicht eine weitgehende Ausnutzung der Wärme, wodurch wesentlich an Brennstoff gespart wird.

Das aus den Erzen in der Reduktionszone des Ofens, 900—400°, entstandene metallische Eisen ist nun aber bei der Temperatur, in welcher es entstanden, nicht schmelzbar — die Schmelztemperatur der kohlenstoffärmsten Sorten schmiedbaren Eisens liegt bei etwa 1900°[1]) — es sinkt als zusammengesinterte, feste Masse allmählich tiefer im Ofen hinab, legiert sich dabei aber mit Kohlenstoff, mit dem es ja auf seinem Wege stets in inniger Berührung ist. Diese Legierung von Eisen und Kohlenstoff schmilzt nun bei der in der Rast herrschenden Temperatur (1200°) und fließt durch das Gestell in den Herd hinab. Oben im Gestell wird aber das abwärts fließende Eisen von dem aus den Düsen kommenden Luftstrom getroffen und würde wieder oxydiert werden, wäre es nicht von der gleichzeitig mit abwärtsfließenden Schlacke eingehüllt; diese fließt mit in den Herd hinab und lagert sich, da sie leichter als Eisen ist, über demselben und schützt auch hier vor Oxydation. Die Schlacke ist eine Art Glas, welches sich erst bei etwa 1000° in der Rast des Ofens bildet, da, wo schon keine Eisenerze mehr vorhanden sind, sondern nur metallisches Eisen. Dies ist von großer Bedeutung. Würde die Schlacke sich schon in der Reduktionszone, also dort bilden, wo noch Eisenoxyde sind, so würden diese, besonders das Eisenoxydul, von der Kieselsäure mit verschlackt werden, wie die übrigen Oxyde, und dadurch ein Verlust an Eisen herbeigeführt werden.

Die über dem flüssigen Roheisen im Herd stehende Schlacke läßt man meist ununterbrochen durch das Schlackenloch abfließen, das flüssige Roheisen wird je nach Bedarf, bei den meisten Hochöfen täglich zweimal, abgestochen. Man läßt es in Sandformen laufen und erhält dann die sogen. Gänzen.

Verwendung der Gichtgase. Die Verwendung der Gichtgase spielt im Hochofenbetrieb seit 50 Jahren eine so bedeutsame Rolle, daß es angezeigt erscheint, im Unterricht kurz darauf einzugehen. Die der Gicht entströmenden Gase enthalten Kohlenoxyd, haben also einen bedeutenden Heizwert. Man fängt sie deshalb auf, leitet sie zum Teil durch das Mittelrohr unter die Kessel und verbrennt sie hier, gemischt mit atmosphärischer Luft. Auf diese Weise dienen sie der Erzeugung des Dampfes zum Betriebe der großen Gebläsemaschinen, die die Luft in den Ofen pressen. Der Rest findet seit den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts eine sehr nützliche Verwendung zum Erhitzen dieser Gebläseluft. Neben jedem Hochofen findet sich nämlich als integrierender Bestandteil ein sogen. Winderhitzer, meist ein großer Steinbau, der im Innern entweder, wie Fig. 3 zeigt, gitterartig mit feuerfesten Steinen ausgesetzt ist, oder durch Scheidewände in mehrere Kammern geteilt wird. In diesen Apparat

[1]) Ledebur, die Metalle. pag. 17.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

werden die Gichtgase durch das Rohr r eingeführt und mit gleichzeitig durch s eintretender Luft verbrannt; dieses Rohr fängt die Gase entweder am Umfange des Hochofens ab (Fig. 3), oder es zweigt sich vom Mittelrohr ab. Die heißen Verbrennungsgase durchstreichen den Winderhitzer in Richtung der Pfeile und gelangen schließlich zum Schornstein S. Haben die Steine eine hohe Temperatur angenommen, so werden Gichtgas und Luft abgestellt, und die von den Maschinen gepreßte Gebläseluft („Wind") zugelassen, welche, durch u eintretend, den entgegengesetzten Weg durch den Apparat nimmt. Diese Gebläseluft nimmt nunmehr die von den glühenden Steinen aufgeschluckte Wärme auf und tritt dann durch o in das um das Gestell laufende Ringrohr und von da durch die Düsen in den Ofen. Damit das Gebläse ununterbrochen thätig sein kann, sind mindestens zwei solcher Winderhitzer nötig; während der erste geheizt wird, streicht durch den zweiten die Luft und umgekehrt. Bei zweckmäßiger Anlage reichen die Gichtgase vollständig aus, um den Dampf für die Gebläsemaschinen zu liefern und außerdem den Gebläsewind auf 400—800° zu erhitzen. Durch diese Einrichtungen wird ganz erheblich an Brennmaterial gespart und der Prozentsatz des ausgeschmolzenen Eisens erhöht.

Roheisen und schmiedbares Eisen.

Der Hochofenproceß liefert eine Legierung von Eisen und Kohlenstoff, sogen. Roheisen (abgesehen vom Gehalt an Mangan, Silicium, Phosphor und Schwefel). Enthält das Roheisen nur geringe Mengen Silicium, so scheiden sich beim schnellen Erkalten nur Spuren des chemisch gebundenen Kohlenstoffs als Graphit aus, man bekommt dann weißes Roheisen mit blätterigen Bruchflächen. Eine Eisenmangan-Legierung mit besonders großblätterigem Gefüge heißt Spiegeleisen. Treten dagegen neben dem Kohlenstoff größere Mengen Silicium (1—3%) auf, so scheidet sich ein Teil desselben beim langsamen Übergang des flüssigen Roheisens in den festen Zustand in Form von Graphit innerhalb der ganzen Eisenmasse gleichmäßig aus; durch die ausgeschiedenen Graphitblättchen bekommt das Eisen auf den Bruchflächen graue Farbe, man nennt es deshalb graues Roheisen. Der chemische Unterschied zwischen weißem und grauem Roheisen liegt also darin, daß ersteres den Kohlenstoff fast ausschließlich chemisch gebunden enthält (4—5%), letzteres wenig gebundenen Kohlenstoff, aber viel graphitischen.

Das graue Roheisen bildet das eigentliche Material unserer Gußwaaren, daher auch Gußeisen genannt, während das weiße hauptsächlich zur Gewinnung des schmiedbaren Eisens verwendet wird.

Der Kohlenstoffgehalt (2—5%) beeinflußt die Eigenschaften des Roheisens wesentlich, er erniedrigt die Schmelztemperatur, welche beim reinen Eisen 1800—1900° beträgt, auf 1100—1200°, er macht ferner das Eisen spröde, sodaß es, ohne geschmolzen zu werden, Formveränderungen nicht erträgt, also nicht geschmiedet, sondern nur gegossen werden kann. Aus dieser Eigenschaft des Roheisens ergiebt sich notwendig die weitere Bearbeitung desselben zu schmiedbarem Eisen. Der Kohlenstoff ist die Ursache der Sprödigkeit, also muß er entfernt werden. Sinkt der Gehalt an Kohlenstoff unter 1,6%, so wird das Eisen schmiedbar; das meiste im Handel vorkommende schmiedbare Eisen hat aber weniger als 0,5%, sehr häufig noch weniger als 0,1% Kohlenstoff.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Nach altem Herkommen pflegt man das gesamte schmiedbare Eisen in 2 Gruppen einzuteilen: 1) Stahl: Kohlenstoff reicher, (gewöhnlich über 0,4%) und deshalb härter und durch Ablöschen deutlich härtbar, fest aber wenig zähe. 2) Schmiedeeisen: mit geringerem Kohlenstoffgehalt, weicher als Stahl und nicht härtbar, weniger fest, aber zäher und dehnbarer als Stahl. Zwischen beiden giebt es viele Übergangsstufen, die Unterscheidung ist deshalb nicht scharf. — Die Entfernung des Kohlenstoffs aus dem Roheisen und damit die Herstellung des schmiedbaren Eisens wird erreicht, indem man das Roheisen wieder flüssig macht und dann den Kohlenstoff mit Hülfe des atmosphärischen Sauerstoffs verbrennt. Dieser Entkohlungsproceß wird entweder ausgeführt in Herdöfen (Frischproceß) oder in Flammöfen (Puddleproceß) oder in birnförmigen Retorten, sogen. Convertern (Bessemerproceß.)

Die beiden ersten Verfahren haben an Bedeutung für die Eisenindustrie immer mehr verloren und werden wahrscheinlich in nicht allzuferner Zeit völlig verdrängt werden, sie können deshalb wohl im Unterricht, will man sie nicht ihres historischen Interesses wegen erwähnen, übergangen werden; dagegen muß das Bessemer-Verfahren, dieser wahrhaft großartige chemische Proceß, unbedingt bei der Metallurgie des Eisens besprochen werden.

Nach diesem 1856 von Henry Bessemer erfundenen Verfahren findet die Entkohlung des Eisens statt in der sogen. Bessemer-Birne, einem aus Schmiedeeisen bestehenden, im Innern mit feuerfester Masse ausgekleideten Apparat, dessen Boden von vielen feinen Kanälen durchsetzt ist. Unter dem Boden der Birne befindet sich die Windkammer, in diese wird durch Maschinen ein kräftiger Luftstrom gepreßt, der dann durch die Öffnungen im Boden in die Birne eintritt. Diese wird mit flüssigem Roheisen gefüllt, entweder direkt vom Hochofen aus oder aus einem neben der Birne stehenden Schmelzofen. Damit der Wind im Stande sei, das flüssige Eisen zu durchdringen, und um zu verhindern, daß das Metall in die Windkanäle eintritt und diese verstopft, muß die Pressung des Windes stärker sein, als der Druck der flüssigen Metallsäule in der Birne. Man pflegt mit $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären Spannung zu blasen. Der Sauerstoff der eingepreßten Luft oxydiert den Kohlenstoff des Roheisens (10 Tonnen in etwa 20 Minuten). Infolge der in der ganzen Schmelzmasse stattfindenden äußerst lebhaften Verbrennung wird die Temperatur zu einer solchen Höhe gesteigert, daß das entstehende Schmiedeeisen flüssig bleibt. Aus dem Retortenhalse schlägt während der Hauptreaktionsperiode eine mehrere Meter lange, blendend weiße Flamme, herrührend von den verbrennenden Beimengungen des Roheisens, dieselbe wird kleiner in dem Maße, wie die Entkohlung fortschreitet. Die Beschaffenheit dieser Flamme, besonders deren Verhalten im Spektroskop, ebenso das Verhalten genommener Schöpfproben dienen als Kennzeichen zur Beurteilung des fortschreitenden Processes. Während des Processes wird auch ein Teil des Eisens oxydiert zu Eisenoxydul, welches sich in dem flüssigen Metall löst; um dieses Oxydul wieder zu reduzieren, setzt man dem Metallbade, bevor die Birne entleert wird, eine entsprechende Menge Roheisen zu, dessen Kohlenstoff das Eisenoxydul in Eisen überführt. Man gewinnt so Schmiedeeisen; will man Stahl herstellen, so wird entweder nur solange geblasen, daß nicht aller Kohlenstoff verbrennt, oder man kohlt das gebildete Schmiedeeisen wieder durch Zusatz entsprechend größerer Mengen Roheisen. Man hat es so völlig in der Hand in der Bessemer-Birne jede beliebige Art schmiedbaren Eisens darzustellen. Nach beendigtem Proceß wird das flüssige Metall durch Neigen der Birne in die Gießpfanne und von dort in Formen gegossen.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Der 1878 von Thomas erfundene Proceß ist nur eine Abart des Bessemer-Processes. Er unterscheidet sich von letzterem dadurch, daß auch der Phosphor aus dem Roheisen abgeschieden wird, ermöglicht also die Verarbeitung phosphorreicher Roheisensorten. Die Bessemer-Birne wird bei diesem Proceß mit einem basischen Futter, meist gebranntem Dolomit ausgekleidet, außerdem giebt man dem flüssigen Roheisen in der Birne einen Zusatz von gebranntem Kalk, dadurch erreicht man die Bildung einer stark basischen Schlacke, in welche der Phosphor übergeht. (Der Phosphor wird zunächst zu Phosphorsäure oxydiert, diese geht in Eisenphosphat über, welches sich mit dem Ätzkalk umsetzt zu Kalkphosphat und Eisenoxydul.) Diese sogen. Thomasschlacke trennt sich beim Umkippen der Birne leicht vom Eisen; sie ist wegen ihres Phosphorgehaltes ein begehrtes Düngemittel.

Trockene Destillation. — Leuchtgasfabrikation.

Zu den wichtigsten technologischen Processen gehören diejenigen, die der Erzeugung von Leuchtmaterial dienen. Unsere künstlichen Lichtquellen sind, abgesehen vom elektrischen Licht, die Kerzen-, Öl-, Petroleum- und Gasflammen, in jedem Falle beziehen wir das Licht von einer Flamme. Was ist eine Flamme und welche Körper sind geeignet, beim Verbrennen Flammen zu liefern? Diese Fragen werden durch folgende Versuche schnell und einfach beantwortet:

1. Versuch: Man öffnet den Gashahn und läßt für einen Augenblick Leuchtgas aus dem Bunsenbrenner ausströmen, ohne es zu entzünden — über dem Brenner befindet sich ein nach oben ziehender Gasstrom — dann wird das Gas entzündet — über dem Brenner befindet sich nun eine Flamme, — diese Flamme ist brennendes Gas.

2. Versuch: Petroleum, irgend ein Brennöl, Stearin, Talg, Wachs etc. werden im Röhrchen erhitzt, nachdem dasselbe mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung eine zur Spitze ausgezogene Glasröhre geschoben ist. — Die Stoffe werden durch Wärmezufuhr vollständig vergast, die festen werden zuerst flüssig, dann gasförmig; aus der Spitze tritt in jedem Falle ein Gas aus, welches nach Entzündung mit leuchtender Flamme brennt. Die aus dem Petroleum, Öl, Stearin etc. hervorgehenden Leuchtflammen bestehen aus brennenden Gasen.

3. Versuch: Ein Holzspan, ein Stück Steinkohle werden an der Luft entzündet, die Körper brennen mit Flamme; es liegt also die Vermutung nahe, daß beim Erhitzen ein brennbares Gas aus ihnen entweicht. Diese Vermutung wird durch folgenden Versuch als richtig erwiesen:

4. Versuch: Ein Holzspan (abgebranntes Streichholz) wird dicht über den Cylinder einer brennenden Lampe gehalten, es zeigt sich in einiger Entfernung über dem allmählich verkohlenden Span eine Flamme, zwischen Span und Flamme ist ein deutlicher dunkler Raum.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Was da brennt, kann nur ein Gas sein, welches unter dem Einfluß der Hitze aus dem Holz hervorgegangen ist.

5. Versuch: Der Versuch wird wiederholt mit einem Stückchen Holzkohle oder Koks oder einem Platindraht. Die Körper werden zwar lebhaft glühend, brennen aber nicht mit Flamme; wie bekannt, sind sie Elemente, die in der Hitze weder selbst flüchtig sind, noch flüchtige, brennbare Produkte liefern.

Resultat: Eine Flamme ist brennendes Gas, sie entsteht bei der Verbrennung eines Gases oder bei der Verbrennung solcher Flüssigkeiten und festen Körper, die bei der Verbrennungstemperatur gasförmig werden, resp. brennende Gase entwickeln; Körper, aus denen keine Gase hervorgehen können, glühen nur.

Die zur Lichterzeugung verwendeten flüssigen Brennstoffe, Petroleum und Öle müssen, um rationell als Lichtquellen verwendet zu werden, am Dochte verbrannt werden. Der Docht saugt die Flüssigkeit auf und führt sie der Verbrennungsstelle, dem Brenner, zu; hier wird die Flüssigkeit vergast und giebt die Flamme. Ebenso ist es mit dem festen Kerzenmaterial; jede Kerze ist von einem Docht durchzogen; wie die Beobachtung einer Kerzenflamme zeigt, bildet sich um den brennenden Docht stets eine kleine Mulde, die angefüllt ist mit flüssigem Kerzenmaterial. Die Flüssigkeit wird vom Docht aufgesogen, vergast hier und liefert die Flamme. — Jede Petroleum- oder Öllampe, jede brennende Kerze ist demnach nichts anderes als eine Leuchtgasfabrik im Kleinen, das Leuchtgas wird aber gleich an der Stelle, wo es aus dem betreffenden Material entsteht, und in dem Augenblick, in dem es fabriziert wird, verbrannt. Versuch 2 zeigt, daß die aus Petroleum, Stearin etc. beim Erhitzen hervorgehenden Gase sich auch eine Strecke weit fortleiten und dann erst entzünden lassen. Dieser Versuch demonstriert also schon eine Leuchtgasfabrik. Die unter 2 genannten flüssigen und festen Materialien eignen sich nun aber aus mancherlei Gründen, besonders ihres hohen Preises wegen, nicht zur Gewinnung des Leuchtgases im Großen; man hat sich deshalb nach billigeren, geeigneteren Stoffen umsehen müssen.

Die Versuche 3 und 4 zeigten, daß auch Holz und Steinkohle bei hoher Temperatur Gase entwickeln und deshalb mit Flamme brennen; bei einem brennenden Stück Holz oder Kohle wird allerdings das Gas auch sofort nach dem Entstehen an Ort und Stelle verbrannt, es macht aber keine Schwierigkeiten diese sofortige Verbrennung zu verhindern, die Gase auf große Entfernungen fortzuleiten und dann erst zu entzünden, also Entgasung des Materials und Verbrennung der Gase am Orte des Bedarfs zu trennen; man hat nur beim Erhitzen jener Stoffe die Luft abzuschließen und für Ableitung der entstehenden Gase zu sorgen.

6. Versuch: Einige Stücke Holz werden in einer Retorte mit Vorlage, die mit Wasser gekühlt wird, und aus der ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr die Gase abführen kann, erhitzt.

Beobachtung: Das Holz beginnt bald zu „schwitzen“, Wasserdampf und ein dichter Qualm füllen die Retorte und condensieren sich zum Teil schon im Retortenhals, zum Teil in der Vorlage, in der sich Teer und darüber eine wässerige Flüssigkeit sammeln. Aus der Vorlage entweicht ein Gas, welches nach dem Entzünden mit leuchtender Flamme verbrennt. In der Retorte findet sich nach Beendigung des Versuchs Holzkohle.

Das wässerige Destillat läßt sich leicht vom Teer abheben, es reagiert stark sauer und riecht nach Rauch; es ist der rohe Holzessig, der neben einer ganzen Reihe anderer organischer Verbindungen hauptsächlich aus Essigsäure, Sdp. 118°, und Holzgeist, Sdp. 66°, besteht. Diese beiden Körper lassen sich wegen ihrer sehr verschiedenen Siedepunkte leicht

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

durch Destillation von einander trennen; man gewinnt so den reinen Holzessig und den Holzgeist; beide finden in großen Mengen in der Farbenindustrie Verwendung, der Holzessig auch als Speiseessig, der Holzgeist, da er ungenießbar ist, zum Denaturieren des Spiritus. Der Holzteer dient zur Herstellung von Kreosot, als Anstrich für Schiffe, Taue, Dachpappe, Mauerwerk etc.

Diesen Vorgang der Zersetzung in Holzkohle, Teer, Holzessig und Leuchtgas, dem das Holz beim Erhitzen unter Luftabschluß unterliegt, nennt man „trockene Destillation". Die trockene Destillation des Holzes wird in holzreichen Gegenden entweder in den sogen. Kohlenmeilern, oder, bei rationellerem Betriebe, in Retorten ausgeführt. Es ist dabei in den meisten Fällen nur auf Gewinnung der Holzkohle abgesehen, die zum Ausschmelzen des Eisens beim Hochofenproceß, zum Brennen im Haushalt, zur Fabrikation des Schießpulvers gebraucht wird. In großem Umfange findet dieser Verkohlungsproceß des Holzes schon bei gewöhnlicher Temperatur, und deshalb entsprechend langsamer, in der Natur überall da statt, wo Holz, überhaupt Pflanzenstoffe, unter ungenügendem Luftzutritt, also z. B. unter Wasser oder bedeckt von Erdreich, vermodern. In jedem Torfgraben kann man sich von der fortschreitenden Verkohlung der pflanzlichen Substanz überzeugen. In dem Maße, wie diese natürliche trockene Destillation fortschreitet, wird das Produkt an gasbildenden Elementen ärmer, an Kohlenstoff relativ reicher; die Torfmoore, die Braunkohlen-, Steinkohlen-, und Anthracitlager liefern der Reihe nach die restierenden Produkte der fortschreitenden trockenen Destillation der Pflanzensubstanz in der Natur. Anthracit, das Endprodukt, ist fast reiner Kohlenstoff, entsprechend der Holzkohle bei der künstlichen Verkohlung. Daß bei diesen Vorgängen in der Natur auch Gase aus der Pflanzensubstanz entweichen, zeigt schon die Beobachtung, daß aus einem stehenden Gewässer, auf dessen Boden Pflanzenstoffe verkohlen, reichlich brennbare Gase aufsteigen, ferner zeigen es die Gasausströmungen (schlagende Wetter) in den Kohlenbergwerken, und schließlich führen es in großartigem Maßstabe die sogen. Naturgasquellen über den Kohlenlagern in Baku und Pennsylvanien vor Augen.

Bei höherer Temperatur verlaufen nun chemische Processe im allgemeinen schneller, so kann man auch diesen Verkohlungsproceß beschleunigen. Wenn wir Holz der trockenen Destillation unterwerfen, verläuft der Vorgang, zu dessen Vollendung in der Natur Jahrtausende erforderlich sind, in kurzer Zeit, und wenn wir Steinkohle ebenso behandeln, greifen wir nur in einen von der Natur seit langer Zeit unterhaltenen Proceß ein und führen denselben schneller zu Ende durch Anwendung höherer Temperatur. Die Darstellung des Leuchtgases aus Holz hat aber für den heutigen Großbetrieb nur geringe Bedeutung, weil die Leuchtkraft des Holzgases wegen des hohen Gehalts an Kohlendioxyd weit zurücksteht hinter der des Kohlengases, und weil das Holz in den meisten Gegenden für diesen Zweck zu teuer ist. Man gewinnt heute das Leuchtgas fast ausschließlich durch Entgasung der Steinkohlen.

7. Versuch: In einem Apparate von derselben Einrichtung, wie er zur trockenen Destillation des Holzes verwendet wurde, werden einige Stücke Steinkohle erhitzt.

Die bei diesem Versuche zu machenden Beobachtungen sind im wesentlichen dieselben wie bei der trockenen Destillation des Holzes, die Untersuchung der einzelnen Producte aber ergiebt andere Resultate als dort.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

In der Retorte hinterbleibt eine zusammengesinterte, poröse Masse von bleigrauer Farbe und geringem Gewicht, die Koks. In der Vorlage sammeln sich Teer und Gaswasser. Das vom Teer abgehobene Gaswasser reagiert stark alkalisch und giebt mit Salzsäure weiße Dämpfe, enthält also Ammoniak; alles Ammoniak des Handels wird aus diesem Gaswasser gewonnen.

Das aus der Vorlage austretende Gas wird der Reihe nach geprüft: a) mit einem mit Salzsäure benetzten Glasstabe; die auftretenden Nebel beweisen das Vorhandensein von Ammoniak, b) mit Filtrierpapier, welches mit Bleiacetat getränkt ist; das Papier wird schwarz, das Gas enthält also Schwefelwasserstoff, c) mit Kalkwasser; die Trübung desselben zeigt die Gegenwart von Kohlendioxyd. Nach diesen Versuchen wird das Gas entzündet, es brennt mit leuchtender Flamme. Da unter den soeben im Leuchtgas nachgewiesenen Gasen nur der Schwefelwasserstoff brennbar ist, dieser aber mit schwachleuchtender Flamme brennt, so muß das Leuchtgas noch andere brennbare Gase enthalten, welche seine Leuchtkraft bedingen.

Über die chemische Natur dieser Gase giebt uns eine Untersuchung der Verbrennungsprodukte des Leuchtgases weitere Auskunft.

8. Versuch: Das rohe Leuchtgas wird zunächst zur Entfernung des Kohlendioxyds aus demselben durch Kalilauge geleitet und dann entzündet, über die Flamme hält man einen trockenen Glascylinder. Es sammeln sich bald Wassertropfen an den Wänden desselben, schüttelt man den Cylinder mit Kalkwasser aus, so zeigt dasselbe deutliche Trübung. — Das Leuchtgas muß also auch Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, ersteren frei oder in Verbindung mit anderen Elementen, letzterer kann nur in irgend einer brennbaren Verbindung darin sein. Genaue Untersuchungen ergeben, daß das durch Entgasung der Steinkohlen entstehende Gas außer den oben genannten Gasen, die nur in geringer Menge darin sind, im wesentlichen besteht aus: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas oder Methan, ölbildendem Gas oder Äthylen. — Mit diesen Gasen müssen die Schüler vor der Besprechung des Leuchtgases bekannt gemacht werden.

Anmerkung: Die Zusammensetzung des Leuchtgases ist ungemein wechselnd, je nach der Höhe und Dauer der Erhitzung und der Beschaffenheit der Steinkohlen. Aus diesem Grunde kann auch von einer allgemein geltenden Analyse des Leuchtgases nicht die Rede sein, jedes Gas ist anders zusammengesetzt als ein zweites, welches unter anderen Verhältnissen entstanden ist. So erklärt es sich, daß nur sehr wenige vollständige Analysen von fertigem Leuchtgase bekannt sind, nach Fischer[1]) deren vier und zwar: Heidelberger Gas von R. Bunsen, Königsberger Gas von Blochmann und Hannoversches — 2 Analysen — von Fischer selbst. Von dem Gehalt an Acetylen, Propylen, Benzol und Homologen muß im Unterricht natürlich abgesehen werden, jedoch kann hervorgehoben werden, daß das Leuchtgas außer Methan und Äthylen auch noch andere Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, die grade für die Verwendung des Gases zu Beleuchtungszwecken von Bedeutung sind. Diese Kenntnis läßt sich bei der Besprechung der Lichtentwickelung der Flammen — im nächsten Kapitel — nützlich verwerten. Vielleicht bietet sich hier auch eine

[1]) Chem. Technologie pag. 46.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

gute Gelegenheit, die Schüler einen Blick werfen zu lassen in das große Gebiet der organischen Chemie.

Nach Erledigung von Versuch 8 wird das Leuchtgas aus der Leitung genau so wie das rohe Steinkohlengas auf Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd untersucht und die Abwesenheit dieser Gase festgestellt. (Im Hamburger Leuchtgase waren sie wenigstens, so oft ich es in der angegebenen Weise, die für den Unterricht völlig genügen dürfte, untersuchte, nicht vorhanden, Kohlendioxyd höchstens in Spuren.) Diese Gase müssen demnach in der Gasfabrik aus dem rohen Gase entfernt sein; es entstehen die Fragen: warum und wie geschieht das?

Ammoniak und Kohlendioxyd werden aus dem Leuchtgase entfernt, weil sie nicht brennbar sind, sie wären also als unnützer Ballast mindestens überflüssig, sie wirken aber direkt schädlich und müssen beseitigt werden, da sie die Leuchtkraft der Flamme vermindern. Letztere Behauptung wird durch folgenden Versuch bewiesen:

9. Versuch: Man leitet mit Hülfe eines Gummischlauches, der genau in das Schieberloch des Bunsenbrenners paßt, Kohlendioxyd oder Ammoniakdämpfe in die eine Öffnung des Brenners, während man die andere mit dem Finger zuhält oder verstopft. Das dem Leuchtgase beigemischte indifferente Gas bewirkt eine starke Herabminderung der Leuchtkraft; bei richtiger Regulierung des Gasstromes mit Hülfe eines dem Schlauche aufgesetzten Schraubenquetschhahnes kann man der Flamme jede beliebige Lichtintensität geben und sie schließlich gänzlich entleuchten.[1])

Der Schwefelwasserstoff muß beseitigt werden, da seine Verbrennungsprodukte Wasser und Schwefeldioxyd sind; letzteres würde die Luft irrespirabel machen und viele Gegenstände verderben.

Bei der Leuchtgasfabrikation muß also dahin gearbeitet werden, daß das rohe Steinkohlengas vom Teer, Ammoniak, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff befreit wird; wie diese Reinigung des Leuchtgases in den Fabriken bewerkstelligt wird, kann mit Hülfe einer geeigneten Abbildung einer Leuchtgasfabrik gezeigt werden.

Die Lichtentwickelung der Flammen.[2])

Dieses wichtige Kapitel läßt sich nach Kenntnis des Leuchtgases im Unterricht fruchtbar behandeln und sollte nicht übergangen werden; denn daß der Schüler eine möglichst klare Anschauung von den in unseren künstlichen Lichtquellen sich abspielenden Vorgängen gewinnt und im stande ist, die ihm täglich an den Flammen entgegentretenden Erscheinungen zu erklären, ist mindestens ebenso wichtig, als daß er die Fabrikation irgend eines Produktes der chemischen Großtechnik, z. B. der Soda oder der Schwefelsäure, kennen lernt. Zudem regen

[1]) Fischer, Chem. Technologie pag. 169: Nach J. Sheard bewirkt je 1% Kohlendioxyd im Leuchtgase eine Abnahme der Leuchtkraft um 2,3% beim Argandbrenner, 5,6% beim Flachbrenner.

[2]) Die ausgezeichneten Untersuchungen Heumanns über Flammen finden sich in den Annalen d. Chemie Bd. 181, 182, 183, 184.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

die Untersuchungen über Flammen im hohen Grade zum Nachdenken an, und die Schüler bringen ihnen nach meinen Erfahrungen ein ganz besonderes Interesse entgegen.

Es empfiehlt sich, die Untersuchungen an bestimmte Fragen anzuschließen. Durch vergleichende Beobachtung einer Wasserstoff- oder Methan- und einer Leuchtgasflamme wird zunächst an die Existenz schwachleuchtender und hellleuchtender Flammen erinnert und dann die Frage gestellt: Wodurch wird das Leuchten der Flammen verursacht? — Das Leuchtgas besteht aus Methan, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Äthylen und höheren Kohlenwasserstoffen; unter diesen Gasen brennen die drei ersten mit schwachleuchtender Flamme, das Leuchtgas verdankt demnach seine Leuchtkraft dem Gehalt an Äthylen und anderen Kohlenwasserstoffen. Eine Untersuchung des Äthylens bei hoher Temperatur führt zu weiteren Aufklärungen.

I. Versuch: Ein etwa 8 cm langes und 4 cm breites Platinblech wird durch Umrollen um einen Glasstab zur Röhre geformt, und durch diese ein Strom Äthylen geleitet, während die Platinröhre an einer Stelle mit der Bunsenflamme zu heller Glut erhitzt wird. — Das Gas wird fast ganz rein von Beimengungen anderer Gase erhalten durch Erwärmen von 1 vol. starkem Alkohol und 5 vol. conc. Schwefelsäure auf etwa 100°; vor dem Eintritt in die Röhre wird es durch Chlorcalcium getrocknet. — Nach 1—2 Minuten entfernt man die Flamme und läßt die Röhre im Gasstrom erkalten. Nach dem Auseinanderrollen zeigt sich auf der Innenfläche des Platinbleches ein Beschlag von Kohlenstoff.

N. B. In Ermangelung eines so großen Platinbleches läßt sich nach Heumann[1]) der Versuch auch unter Anwendung des Gebläses in folgender Weise ausführen: Das Gas wird in langsamem Strome durch eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase geleitet, welche mit der Gebläseflamme zur Hellrotglut erhitzt wird. Die Luft muß zuvor aus dem Apparat ausgetrieben sein. Schon nach wenigen Secunden hat sich die Glaskugel innen mit einer dünnen, spiegelnden Schicht von schwarzer Gaskohle überzogen. Da das Glas etwas erweicht, so müssen beide Arme der Röhre unterstützt sein. Bei diesem Versuch muß das Gas vollständig getrocknet sein, was nur durch Chlorcalcium, nicht aber durch Schwefelsäure geschehen kann, da letztere das Äthylengas mit Leichtigkeit absorbiert.

Resultat: Das Äthylen zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Kohlenstoffabscheidung. Genaue Untersuchungen lehren, daß die Zersetzung hauptsächlich nach der Gleichung $C_2H_4 = CH_4 + C$ vor sich geht; ist die Temperatur sehr hoch, so zerfällt auch das Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff. Ebenso wie das Äthylen scheiden auch die übrigen im Leuchtgase enthaltenen Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur Kohlenstoff ab. Dieser Vorgang findet schon, falls die Gase nicht energisch durch den Exhaustor abgesogen werden, in den Gasretorten statt und führt, indem ein Kohlenstoff ärmeres Leuchtgas entsteht, zur Bildung der Gas- oder Retortenkohle, die wegen ihrer Leitungsfähigkeit für Elektricität ausgedehnte Anwendung findet. Dieselbe wird im Großen auch hergestellt, indem man Äthylen durch weißglühende Porzellanröhren leitet.

N. B. Will man nicht mit dem Äthylen experimentieren, so läßt sich die Kohlenstoffabscheidung auch direkt aus dem Leuchtgase bewirken,[2]) allerdings sind die Mengen des bei hoher Temperatur ausgeschiedenen Kohlenstoffs nur spärlich. — Man füllt eine **U**-Röhre aus schwer schmelzbarem Glase in ihrem gebogenen Teile mit zerstoßenem Weißglase, erhitzt dieselbe über der Bunsenflamme und leitet Leuchtgas hindurch. Nach wenigen Minuten zeigt

[1]) Anl. z. Exp. pag 407.

[2]) Nach Stein, Jour. f. pr. Ch. **117** pag. 184.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

sich das Glas durch ausgeschiedenen Kohlenstoff geschwärzt; man läßt im Gasstrome erkalten und zeigt den Kohlenstoff, oder man bläst, nachdem die Schwärzung beobachtet ist, einen kurzen Strom Luft (resp. Sauerstoff) durch die Röhre so lange sie noch heiß ist. Der Kohlenstoff verbrennt schnell unter blitzartigem Aufleuchten, und die Glasmasse wird in kurzer Zeit wieder vollkommen weiß.

Es kann nun nicht zweifelhaft sein, daß diese Kohlenausscheidung auch in der heißen Leuchtgasflamme stattfindet, dann ist aber sehr wahrscheinlich, daß das Leuchten der Flamme durch den festen in der Flamme schwebenden Kohlenstoff verursacht wird. Dieser Schluß wird durch folgende Versuche bestätigt:

2. Versuch: In eine leuchtende Gasflamme wird eine Porzellanschale gehalten; es schlägt sich Kohlenstoff in feinster Verteilung darauf nieder.

3. Versuch: In eine Wasserstoff- oder Methan- oder blaue Bunsenflamme wird eine Porzellanschale gehalten, dieselbe berußt nicht.

4. Versuch: In eine durch wenig Luft entleuchtete nicht zu große Bunsenflamme wird Ruß aus einer Benzol- oder Terpentinölflamme (Spirituslampe) mit Hülfe eines Glastrichters eingeführt, dessen weite Öffnung man über die rußende Flamme, und dessen Rohrende man unten in die Gasflamme hält.[1]) Die Flamme wird leuchtend. — Noch einfacher gestaltet sich der Versuch, wenn man über eine nicht zu stark rußende Terpentinölflamme eine blaue Bunsenflamme so hält, daß der Ruß direkt in diese eintritt; die Gasflamme wird leuchtend, und man sieht die Rußballen wie zahllose, leuchtende Punkte in der Flamme.

Resultat: In den leuchtenden Gasflammen ist Kohlenstoff in feinster Verteilung vorhanden, derselbe scheidet sich an einem in die Flamme gehaltenen kalten Gegenstande ab, schwachleuchtende Flammen scheiden keinen Kohlenstoff ab, dieselben können hellleuchtend gemacht werden durch Einführung von feinvertheiltem Kohlenstoff. Wie sich leicht zeigen läßt (Versuch 2), findet sich in all unseren gewöhnlichen Leuchtflammen fester Kohlenstoff; unsere Untersuchungen führen also zu folgendem Satz:

I. Unsere Leuchtflammen verdanken ihre Leuchtkraft dem Vorhandensein fester Kohleteilchen in der Flamme, welche in den brennenden Flammengasen glühen.

Nach diesen, die Ursache des Leuchtens unserer Flammen feststellenden Untersuchungen ergiebt sich weiter bei Beobachtung einiger Flammen von verschiedener Lichtintensität die Frage: Welche Umstände bedingen den Grad der Lichtentwickelung einer Flamme? Diese Frage wird zum Teil schon durch die vorhergehenden Untersuchungen beantwortet; denn es ist jetzt unmittelbar klar, warum die Wasserstoffflammen gar nicht (abgesehen von den geringen Lichtmengen, welche die glühenden Gase selbst emittieren), die Methan- und Kohlenoxydflammen sehr wenig, die Leuchtgasflammen hell leuchten.

II. Die Lichtmengen, welche von den aus verschiedenen Materialien hervorgehenden Flammen ausgestrahlt werden, wachsen mit der Anzahl der in der Flamme glühenden, festen Kohlenstoffteilchen, wo diese fehlen, wie beim Wasserstoff, kann auch kein Leuchten stattfinden.

Dieses Resultat ist von großer praktischer Bedeutung, es lehrt, daß man bei der Wahl der Materialien zu Beleuchtungszwecken nur Körper mit möglichst hohem Kohlenstoffgehalt nehmen darf. In der That enthalten das Leuchtgas, ferner alle Brennöle und das Petroleum, alle festen Kerzenmaterialien viel Kohlenstoff.

[1]) Heumann, Anl. z. Exp. pag. 424.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

An dieser Stelle kann auf das in der Technik vielfach angewendete Carburieren der Gase hingewiesen werden, man versteht darunter das Mischen der mit schwachleuchtender Flamme brennenden Gase (Wassergas, auch Luft wird carburiert) mit viel Kohlenstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzindämpfen oder Dämpfen von Petroleumrückständen. Das Verfahren läßt sich leicht zeigen, indem man Wasserstoff durch eine Röhre leitet in welcher ein Bausch mit Benzin getränkter Watte steckt. Die Wasserstoffflamme leuchtet hell.

Ferner kann hier das oben gewonnene Resultat, daß fester Kohlenstoff in den bisher besprochenen Fällen die Ursache des Leuchtens der Flammen ist, dahin erweitert werden, daß schwachleuchtende Flammen auch zu Leuchtflammen werden, wenn überhaupt irgend ein nicht flüchtiger Körper in ihnen zum hellen Glühen gebracht wird, z. B. Platin, Kalk, Magnesia. Auf diesem Prinzip beruhen das Drummond'sche Kalklicht und das in neuerer Zeit vielfach auftretende Auer'sche Gasglühlicht, wobei in einer durch Luft entleuchteten, blauen Gasflamme ein aus Wolle oder Baumwolle bestehendes Gewebe, das mit salpetersaurem Lanthan und Zirkon oder Yttrium oder Erbium und Zirkon getränkt ist, zum Glühen gebracht wird. Auch das in manchen Großbetrieben eingeführte Wassergaslicht ist hier zu nennen; in der Wassergasflamme (Wassergas ist ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, dargestellt durch Reduktion von Wasserdampf mittels glühender Kohlen) glühen kammartig aneinandergereihte Magnesiastäbe.

Die Menge der in einer Flamme vorhandenen Kohlenstoffteilchen darf aber andererseits eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, sonst wird die Lichtintensität geschwächt, wie folgender Versuch beweist:

5. Versuch: In eine nicht zu große leuchtende Gasflamme wird mit Hülfe eines Trichters, wie in Versuch 4, Ruß eingeführt; die Flamme wird trübe. Daraus ergiebt sich eine Erklärung für das rote Licht und das Rußen der Terpentinöl-, Benzol- und Teerflammen, diese Materialien enthalten zu viel Kohlenstoff und eignen sich daher nicht ohne weiteres zu Beleuchtungszwecken.

Die Lichtintensität einer Leuchtflamme ist aber noch durch einen anderen Faktor wesentlich bedingt, wie folgende Versuche zeigen:

6. Versuch: Eine kleine Terpentinöl- oder Benzolflamme wird direkt mit der blauen Bunsenflamme erhitzt, nachdem man den Schieber des Brenners so gestellt hat, daß die Flamme eben entleuchtet ist. Die Flamme wird hellleuchtend und das Rußen hört auf. (Wenn der Schieber ganz geöffnet ist, ist der Versuch nicht streng beweisend, es strömt dann auch heiße Luft mit in die Flamme, und die Steigerung der Lichtintensität wird zum Teil verursacht durch das Erglühen einer größeren Anzahl Kohlenstoffteilchen.) Ist man im Besitz eines größeren Platinbleches, so kann der Versuch gänzlich einwandfrei ausgeführt werden:

7. Versuch: Ein Platinblech wird zum Rohr geformt und dieses dem Rohr des unten geschlossenen Bunsenbrenners aufgesetzt; nachdem das Gas entzündet, wird das Platinrohr dicht unter der Flamme mit einer blauen Bunsenflamme zu heller Glut erhitzt. Die Leuchtkraft der Flamme wächst außerordentlich. Es ist zweckmäßig, den Brenner mit dem Platinrohr wagerecht zu legen, damit nicht die Verbrennungsprodukte der Heizflamme in die Leuchtflamme eintreten.

Resultat: Durch direkte Wärmezufuhr zu einer Flamme wird die Leuchtkraft derselben gesteigert. Daher ergiebt sich als Antwort auf unsere zweite Frage weiter:

III. Die Lichtstärke einer Flamme wächst mit der in der Flamme herrschenden Temperatur, je höher die Temperatur, um so heller die Glut, zu welcher die Kohlenstoffteilchen erhitzt werden.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Auf diesem Prinzip beruhen die besonders zur Beleuchtung größerer Räume weit verbreiteten Siemens'schen Regenerativlampen, bei denen Leuchtgas und Verbrennungsluft durch die heißen Verbrennungsprodukte der Flamme selbst stark vorgewärmt werden, bevor sie in die Flamme eintreten; dadurch erreicht man bei vermindertem Gasverbrauch eine bedeutende Steigerung der Lichtintensität der Flamme.

Das eben gewonnene Resultat gestattet ohne weiteres eine Umkehrung; durch Abkühlung einer Leuchtflamme muß deren Lichtintensität geschwächt werden; den Beweis für diese Behauptung liefert folgender Versuch:

8. Versuch: Man senkt eine Porzellanschale schnell tief in eine aus einer Lötrohr- oder engen Glasspitze austretende nicht zu lange Gasflamme. Die Leuchtkraft verschwindet vollständig und das Porzellan wird nicht berußt. Nimmt man statt des Porzellans ein Platinblech, so wird die Flamme anfangs auch völlig entleuchtet, gewinnt aber ihre Leuchtkraft wieder, sobald das Blech glühend geworden ist, also nicht mehr abkühlend wirkt.

Bei dem Kapitel „Leuchtgas" ist durch Versuch 9 gezeigt worden, daß durch die Zufuhr von nicht brennbaren Gasen, CO_2, N, NH_3, H_2O zur Flamme die Leuchtkraft vermindert resp. ganz aufgehoben wird. Der Versuch wird mit Kohlendioxyd, da dieses am leichtesten zu beschaffen ist, wiederholt, und dann ein Platindraht abwechselnd in die entleuchtete und eine daneben stehende leuchtende Gasflamme gehalten. Der Draht wird in letzterer in derselben Zeit zu bedeutend hellerer Glut gebracht als in ersterer, woraus hervorgeht, daß die Temperatur der durch indifferentes Gas entleuchteten Flamme wesentlich niedriger ist, als diejenige der Leuchtflamme. Die Entleuchtung durch indifferentes Gas beruht also nicht allein auf der Verdünnung des Brennmaterials, wodurch in dasselbe Flammenvolumen in derselben Zeit weniger Leuchtgas eingeführt wird, sondern im wesentlichen auch auf der durch das Gas bewirkten Abkühlung der Flamme.[1])

Schwächung der Lichtintensität resp. völlige Entleuchtung findet auch statt, wenn die Atmosphäre, in welcher eine Flamme brennt, zu viel indifferentes Gas, oder, was dasselbe ist, zu wenig Sauerstoff enthält, das zeigt folgender Versuch:

9. Versuch: Ein Literkolben mit weitem Hals oder ein Glascylinder werden etwa zu $^3/_4$ ihres Volumens mit Luft, zu $^1/_4$ mit Kohlendioxyd gefüllt; nachdem die Gase gehörig gemischt sind, führt man eine aus enger Glasröhre austretende Gasflamme in diese Atmosphäre ein; die Flamme wird völlig entleuchtet. — Dieser letzte Versuch führt unmittelbar zu einer Erklärung der glänzenden Lichterscheinungen, mit denen die Körper, z. B. Schwefel, Phosphor, Eisen, Kohle im Sauerstoff verbrennen. In einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff ist jede Verbrennung sehr viel energischer als in der Luft, da die verdünnende und abkühlende Wirkung des Stickstoffs sich nicht geltend macht. In Bezug auf unsere Leuchtflammen führt dieses Resultat zu dem doppelten Schluß, daß die Temperatur der Flammen, die nicht durch indifferentes Gas verdünnten Sauerstoff zur Verfügung haben, bedeutend höher sein muß, als die der Luftflammen, und daß ferner in Folge der erhöhten Temperatur die in der Flamme glühenden Kohleteilchen zu heller Glut gebracht werden müssen, d. h. die Lichtintensität durch Sauerstoffzufuhr gesteigert wird. Folgender Versuch bestätigt diesen Schluß:

10. Versuch: In eine leuchtende Gasflamme wird seitlich von unten aus dem Gasometer mit Hülfe eines Glasrohres ein mäßiger Strom Sauerstoff geleitet. Die Flamme strahlt glänzend weißes Licht aus, und ein in dieselbe gehaltener dünner Platindraht schmilzt. —

[1]) Nach Stein, Jour. f. pr. Ch. **117** pag. 182 waren zur Entleuchtung einer Gasflamme für 1 vol Leuchtgas erforderlich: a) im Flachbrenner 0,712 N, 1,500 CO_2, b) im Bunsenbrenner 1,450 N, 2,300 CO_2, 0,94 Luft.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Der Versuch kann auch so ausgeführt werden, daß man eine aus einer Glasröhre austretende Gasflamme in einen Cylinder mit Sauerstoff einführt, die Röhre darf aber nicht zu eng sein, sonst tritt völlige Entleuchtung ein.

Sogar stark rußende und daher mit trübem Licht brennende Flammen, wie Terpentinöl-Benzol-, offene Petroleumflammen können durch reichliche Sauerstoffzufuhr dahin gebracht werden, daß das Rußen aufhört und die Flammen hell leuchten:

11. Versuch: In eine Terpentinölflamme wird Sauerstoff eingeführt; das Rußen hört auf, das Licht wird weiß, die Temperatur ist außerordentlich hoch.

Resultat: Die geringe Lichtstärke und das Rußen mancher Flammen erklären sich demnach daraus, daß der massenhaft aus dem Material ausgeschiedene Kohlenstoff nicht genügend Sauerstoff in der die Flamme umgebenden Luft findet, es kann daher nicht aller Kohlenstoff verbrannt werden; die Temperatur der Flamme reicht nur hin, einen Teil desselben zur Rotglut zu erhitzen, ein anderer scheidet sich unverbrannt als Ruß aus.

Die Lichtstärke einer Flamme wächst bei Sauerstoffzufuhr aber nur, wenn die Sauerstoffmenge einen gewissen, von dem Volumen und dem Material der Flamme abhängigen Grad nicht überschreitet, wird diese Grenze überschritten, so wird die Lichtintensität geschwächt.

12. Versuch: Eine aus einer feinen Lötrohrspitze austretende kleine Gasflamme wird in einen Cylinder mit Sauerstoff eingeführt; sie wird vollständig entleuchtet. — Noch instructiver wird der Vorsuch, wenn man eine Lötrohrspitze mit Hülfe eines Gummischlauches auf die eine Öffnung eines **T**-Rohres aufsetzt und in die anderen Öffnungen Leuchtgas resp. Sauerstoff einleitet. Man kann dann der Flamme durch Regulierung der Gasströme jede beliebige Lichtintensität geben und sie schließlich durch Zuleiten von reichlich Sauerstoff völlig entleuchten. Bei dem Versuch treten gelegentlich kleine, aber ganz ungefährliche Explosionen auf.

Resultat: Strömt zu viel Sauerstoff in die Flammen ein, sei es durch Diffusion von außen (11), oder indem man das Leuchtgas vor dem Verbrennen mit demselben mischt (12), so wird die Flamme entleuchtet, weil dann aller Kohlenstoff sofort zu nichtleuchtendem Gas verbrennt und keine Zeit findet, Licht auszustrahlen. Die Temperatur dieser Flamme ist, wie leicht gezeigt werden kann, weit höher als diejenige entsprechender Leuchtflammen.

Anmerkung: Der letzte Versuch wird gewöhnlich herangezogen zur Erklärung der Entleuchtung im Bunsenbrenner. Wie in vorstehenden Ausführungen gezeigt worden, kann aber die Leuchtkraft einer Flamme vermindert werden 1) durch Verdünnung des Materials mit indifferentem Gas, 2) durch Abkühlung, 3) durch schnelle, energische Oxydation des in den Flammengasen enthaltenen Kohlenstoffs zu nichtleuchtendem Gas. Da nun die Entleuchtung der Bunsenflamme durch Luft, also ein Gas bewirkt wird, welches 79% Stickstoff enthält, der verdünnend und abkühlend wirkt, so ist diese Entleuchtung offenbar das Resultat des Zusammenwirkens der drei genannten Ursachen und nicht der schnellen Oxydation allein. —

Wie aus den Versuchen 5 und 12 hervorgeht, darf einer Leuchtflamme weder ein Übermaß an Kohlenstoff noch an Sauerstoff zugeführt werden, die Lichtstärke wird sonst vermindert. Daraus ergiebt sich für die Praxis, daß bei unseren Leuchtflammen auf das richtige Verhältnis von Brennmaterial und Verbrennungsluft das größte Gewicht zu legen ist. Bei Leuchtgasflammen erreicht man dieses durch Brenner mit zweckmäßig gestalteten Ausströmungsöffnungen z. B. Schlitzbrenner oder Brenner mit vielen feinen Öffnungen; bei den am Docht brennenden Flüssigkeiten im wesentlichen durch Aufsetzen eines Cylinderglases. Der Cylinder wirkt wie ein Schornstein, indem er das zur Verbrennung der vom Docht aufgesogenen

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Menge Brennflüssigkeit nötige Quantum Luft an die Flamme heransaugt. Damit grade die richtige Menge Luft zutritt, müssen Anzahl und Weite der Löcher im Brennerkorb der Lampen und das Loch im Brennerrohr im richtigen Verhältnis stehen zum Brennmaterial, zum Docht (Material und Weite) und zum Cylinder (Höhe und Weite.) Steckt man den Cylinder einer Lampe nicht fest auf, sodaß auch noch unter ihm die Luft Zutritt hat, so wird das Licht sofort trüber, und die Flamme rußt in Folge der Abkühlung durch die im Übermaß zutretende Luft; hemmt man den Luftzutritt, indem man die Löcher im Korb teilweise verstopft, so wird die Leuchtkraft ebenfalls geschwächt, weil jetzt nicht aller Kohlenstoff verbrannt werden kann, er scheidet sich als Ruß ab. Durch den Cylinder wird außerdem noch die Ausstrahlung der Flamme vermindert; demnach werden Temperatur und Leuchtkraft erhöht. Von besonders günstigem Einfluß auf die Lichtintensität ist die Einschnürung der Cylinder. Diese zwingt die Luft einige Zeit am Umfange der Flamme zu verweilen, dadurch wird sie erwärmt; indem sie dann nach oben strebt, staucht sie gegen die Einschnürung, fließt zurück und dringt in die Flamme ein; dadurch wird die Verbrennung intensiver und die Leuchtkraft erhöht. Bei Lampen, deren Cylinder die Einschnürung nicht hat, pflegt man eine kreisförmige Scheibe aus Metall in die Flamme zu senken; diese Scheibe treibt die im Brennerrohr aufsteigende Luft ebenfalls in die Flammen zurück.

Nunmehr können auch die, an jeder leuchtenden Kohlenwasserstoffflamme zu beobachtenden drei Teile, der innere dunkle Kegel, der diesen umgebende leuchtende Mantel und der die ganze Flamme einhüllende schmale, blaue Saum leicht erklärt werden. Der dunkle Kegel besteht aus unverbrannten Gasen und hat daher nur niedrige Temperatur; ersteres wird bewiesen, indem man eine enge Glasröhre, schräg nach oben gerichtet, mit ihrer unteren Öffnung in den Flammenkegel hält, die Gase werden so aus der Flamme abgeleitet und können außerhalb derselben entzündet werden. Der niedrige Temperaturzustand dieser Zone läßt sich zeigen, indem man die Flamme mit einem Drahtnetz niederdrückt, oder ein Holzstäbchen durch dieselbe schiebt, event. auch Schießpulver in diese Region bringt; dasselbe explodiert nicht. Daß der in einer Kerzenflamme befindliche dunkle Kegel verhältnismäßig kalt ist, geht schon daraus hervor, daß der Docht, soweit er im Flammenkegel steht, nicht verbrennt, erst da, wo er den leuchtenden Teil der Flamme berührt, glüht er; durchschneidet man ihn im Kern der Flamme, so zeigt er sich im Innern meist nicht einmal verkohlt.

Die unverbrannten Gase des inneren Kegels nähern sich nun allmählich der leuchtenden Zone, die Verbrennung beginnt auf Kosten des von außen in die Flamme diffundierenden Sauerstoffs der Luft. Die Diffusion fördert jedoch nicht genügend Sauerstoff in die Flamme, um eine vollständige und schnelle Verbrennung herbeizuführen; die durch die Verbrennung erzeugte Temperatur ist aber andererseits so hoch, daß die das Flammenmaterial bildenden Gase zersetzt werden, Kohlenstoff scheidet sich ab und gerät in lebhafte Glut, so das Leuchten der Flamme verursachend.

Der äußerste Saum der Flammen, der die Grenze gegen die Luft bildet, ist nichtleuchtend; Verbrennung von festem Kohlenstoff findet hier also nicht mehr statt, die noch in diese Zone gelangenden brennbaren Gase werden, da ein Übermaß von Sauerstoff zur Verfügung steht, sofort vollständig verbrannt zu nichtleuchtendem Gas.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Menge Brennflüssigk… …mme heransaugt. Damit grade die
richtige Menge Luft … Löcher im Brennerkorb der Lampen
und das Loch im Br… …hen zum Brennmaterial, zum Docht
(Material und Weite… …e.) Steckt man den Cylinder einer
Lampe nicht fest au… …Zutritt hat, so wird das Licht sofort
trüber, und die Flan… …rch die im Übermaß zutretende Luft:
hemmt man den Luf… …orb teilweise verstopft, so wird die
Leuchtkraft ebenfalls … Kohlenstoff verbrannt werden kann,
er scheidet sich als … außerdem noch die Ausstrahlung der
Flamme vermindert; … Leuchtkraft erhöht. Von besonders
günstigem Einfluß au… …rung der Cylinder. Diese zwingt die
Luft einige Zeit am … …adurch wird sie erwärmt; indem sie
dann nach oben stre… …ng, fließt zurück und dringt in die
Flamme ein; dadurc… …und die Leuchtkraft erhöht. Bei
Lampen, deren Cylin… …t man eine kreisförmige Scheibe aus
Metall in die Flamm… …e im Brennerrohr aufsteigende Luft
ebenfalls in die Flan…

Nunmehr kö… …Kohlenwasserstoffflamme zu beob-
achtenden drei Teile… …umgebende leuchtende Mantel und
der die ganze Flamm… …leicht erklärt werden. Der dunkle
Kegel besteht aus u… …nur niedrige Temperatur; ersteres
wird bewiesen, inden… …ach oben gerichtet, mit ihrer unteren
Öffnung in den Flam… …us der Flamme abgeleitet und können
außerhalb derselben … …peraturzustand dieser Zone läßt sich
zeigen, indem man … …iederdrückt, oder ein Holzstäbchen
durch dieselbe schieb… …Region bringt; dasselbe explodiert
nicht. Daß der in e… …kle Kegel verhältnismäßig kalt ist,
geht schon daraus h… …lammenkegel steht, nicht verbrennt,
erst da, wo er den l… …, glüht er; durchschneidet man ihn
im Kern der Flamme… …icht einmal verkohlt.

Die unverbra… …sich nun allmählich der leuchtenden
Zone, die Verbrennu… …ßen in die Flamme diffundierenden
Sauerstoffs der Luft. … genügend Sauerstoff in die Flamme,
um eine vollständige … führen; die durch die Verbrennung
erzeugte Temperatur … die das Flammenmaterial bildenden
Gase zersetzt werden … ät in lebhafte Glut, so das Leuchten
der Flamme verursac…

Der äußerst… …ze gegen die Luft bildet, ist nicht-
leuchtend; Verbrennu… …r also nicht mehr statt, die noch in
diese Zone gelangen… …n Übermaß von Sauerstoff zur Ver-
fügung steht, sofort … …ndem Gas.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf