

Chemiker Deutschlands und seine Würdigkeit, in der angedeuteten Weise zu wirken, ist von keiner Seite bestritten, sondern vielmehr ausdrücklich anerkannt worden. Die von uns schon dargelegten principiellen Bedenken gegen die Gewährung einer bevorzugten Ausnahmestellung für einen einzigen freien Chemikerverein schlugen aber doch durch und die Versammlung beschloss daher, den Namen des Verbandes aus der Vorschrift zu streichen.

§ 3 a des Entwurfes Hannover fällt aus den von uns früher angegebenen Gründen.

Unser Vorschlag, den Chemikern für ein Jahr das Studium an ausserdeutschen Hochschulen zu gestatten, ist angenommen worden.

Die Vereidigung der Chemiker auf bestimmte Zeit fand nicht den Beifall der Versammlung und wurde gestrichen.

Eine Reihe unbedeutender redactioneller Änderungen dürfen wir an dieser Stelle einstweilen übergehen. Wir werden Gelegenheit nehmen, die Vorschrift zur Vereidigung von Handelschemikern in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ wörtlich mitzuthemen, sobald sie endgültig festgestellt ist, und zugleich die Namen der Handelskammern anzuführen, die sie angenommen haben.

Düsseldorf, 27. März 1900.

Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses.

Von Eduard Loew.

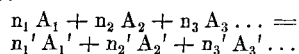
Der Inhalt jeder einzelnen Kammer einer Schwefelsäurefabrik stellt ein nach einem Ruhezustand strebendes Gasgemisch dar. Dieser Ruhezustand ist dann erreicht, wenn die chemischen Reactionen zum Stillstand gekommen und die residirenden indifferenten Gase gleiche Temperatur und Spannung mit der Atmosphäre besitzen. In der Kammer kann während des Betriebs dieser Ruhezustand nie erreicht werden, weil ein fortwährendes Zuströmen von heissen, schwefligsäurereichen Röstgasen stattfindet und continuirlich vollen Ersatz giebt für alle stattgehabten Änderungen des bestehenden Zustandes. Kommt so das System auch nie zu seinem Ruhepunkt, so stellt es doch einen Beharrungszustand dar, der für jede einzelne Kammer charakterisirt ist durch mittlere Gaszusammensetzung und mittlere Temperatur.

In ihren Anfängen geschah die Fabrication der Schwefelsäure im intermittirenden Betrieb. Für die Theorie des Processes ist diese Art der Betriebsführung von Vortheil,

weil sie offenbar die einfachste ist. Erfüllen Röstgase von Lufttemperatur einen geschlossenen Raum und lässt man dieselben mit Wasserdampf und $N_x O_y$ in Reaction treten, so wird der Reactionsverlauf folgender sein: Es steigt die Temperatur auf ein Maximum, um dann langsam wieder auf die Anfangstemperatur zu fallen. Der Gehalt der Gase an SO_2 wird kleiner und verschwindet zum Schlusse gänzlich. Flüssige Schwefelsäure entsteht, aber nicht entsprechend der Geschwindigkeit des Reactionsverlaufes: $SO_2 + O + aq = H_2 SO_4 aq$; denn Nebel von Schwefelsäure, die nur langsam sich condensiren, erfüllen den Raum. Gewisse Beziehungen zwischen neu gebildeter nebelförmiger und condensirter flüssiger Schwefelsäure mögen vielleicht bestehen. Der Fortschritt der Reaction ist durch die ganze Kammer ein gleichmässiger; die Geschwindigkeit der Reaction ist aber zu Anfang und Ende sehr verschieden; denn sie ist eine Function der Temperatur und der Concentration der reagirenden Gase. Die Analyse der Kammerngase giebt den Reactionsverlauf. Nach Ablauf der Reactionen ist die Kammer im Ruhezustand; ein homogenes Gasgemisch erfüllt sie wieder. Während der Reaction aber bestehen dauernd die Ursachen, um Temperatur und Gaszusammensetzung an einzelnen Orten verschieden zu gestalten, und wenn auch Ausgleichungen stattfinden werden, völlig homogen ist das Gasgemisch während der Reaction nicht.

Für die Erforschung der Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses ist eine Kammer, die von einem homogenen Gasgemisch erfüllt ist, die geeignete. Wenn eine Kammer (des continuirlichen Betriebs) derart construirt werden könnte, dass die Gaszufuhr nicht an einer Stelle, sondern an unendlich vielen Punkten ganz gleichmässig über den ganzen Kammerraum hin stattfinden würde, und die Abfuhr in ebensolcher Weise stattfände, dann würden sich keine Unterschiede in der Zusammensetzung und der Temperatur der Kammerngase zeigen, denn es würde eben in jedem Moment an jedem Punkte stets voller Ersatz für stattgehabte Änderungen stattfinden. Eine solche homogene Kammer giebt es nicht; für sie würde das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung gelten. Dies Gesetz muss auch für die einzelnen (kleinsten) Theile der Kammerräume unserer heutigen Schwefelsäurekammern Geltung haben, sobald wir annehmen, dass ihr Gasinhalt eine homogene Zusammensetzung hat. Und wenn diese Theile des Kammerraums — wie oben ausgeführt — einen Beharrungszustand darstellen und continuirlich

vollen Ersatz empfangen für alle stattgehabten Änderungen, so ist es zulässig, aus ihnen die Durchschnittswerthe für einen grösseren Kammertheil (oder die ganze Kammer) zu ermitteln und so Zahlen zu erhalten, welche diesem Kammertheil zukommen würden, wenn sein Inhalt homogen wäre. Wir können das Guldberg-Waage'sche Gesetz auf jeden Kammertheil anwenden, wenn wir die mittlere Gaszusammensetzung des letzteren berechnen. Unter der Voraussetzung, dass die Reaction des homogenen Gasgemisches bei constanter Temperatur verläuft — also die Reactionswärme im Maasse ihrer Bildung abgeführt wird — gilt das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist:



wo A die Art, n... die Zahl der Molecüle bezeichnet. Bedeuten $c_1 c_2 c_3 \dots$ die Anzahl von g-Molecülen, mit welchen die Stoffe $A_1 A_2 A_3 \dots$ im Liter enthalten sind, so ist die Geschwindigkeit V der Reaction $= V = v - v' = k c_1 c_2 c_3 \dots - k' c_1' c_2' c_3' \dots$ (k, k' Proportionalitätsconstanten), d. h. die Geschwindigkeit des Reactionsverlaufs im Sinne der Gleichung von links nach rechts und umgekehrt ist proportional dem Producte der activen Massen.

$SO_2, O_2, H_2 O, N_2 O_3 (NO)$ sind die reagirenden Stoffe. Führt die Reaction zu Nitrosylschwefelsäure, dann kann sie sehr wohl eine reciproke sein, wenigstens sind die Schwefelsäurefabrikanten darüber einig, dass die günstigste Temperatur der Reaction zwischen 50—60° C. liegt. Bei dieser Temperatur mag die Rückbildung der Nitrosylschwefelsäure noch gering sein; mit wachsender Temperatur dagegen wird $v' = k' c_1' c_2' c_3' \dots$ einen Werth annehmen, der

verlaufen; es ist möglich, dass Complicationen eintreten und die Einfachheit der Verhältnisse trüben. Das aber ist durch die Erfahrung bestätigt, dass für die Geschwindigkeit der Reaction die Concentrationsverhältnisse der reagirenden Gase maassgebend sind, ob der gegebenen Formel entsprechend: $V = v - v' = k c_1 c_2 c_3 \dots - k' c_1' c_2' c_3' \dots$ ¹⁾, muss die Untersuchung zeigen.

Die bisher geführten Untersuchungen gelangten nicht zur Bestätigung dieser Formel. Sie constatirten auf Grund der Analysen eine ausserordentlich energische Reaction im vordern Theil der Kammer (wenige Meter von der Vorderwand schon 50 Proc. der ganzen Reaction) und einen Stillstand der Reaction in der zweiten Kammerhälfte. Es liegt mir ob, festzustellen, dass und wo sie irrten und dass auch die zweite Kammerhälfte entsprechend der Concentration ihres Gasinhaltes an der chemischen Reaction theilnimmt.

Dieselben Schlüsse, die Lunge²⁾ aus dem Gehalt der Kammergase an SO_2 zieht, müssen sich doch auch aus dem Gehalt der Kammergase an O ergeben; denn die Bildung der Schwefelsäure ist ebensowohl eine Reaction des Sauerstoffs als der schwefligen Säure ($SO_2 + O = SO_3$). Ein Blick auf die Analysen zeigt hier Zahlen, die sich zwar erklären lassen, die es aber nicht rathsam machen, aus diesen Analysen Schlüsse über den Reactionsverlauf zu ziehen. Auf 100 Vol. SO_2 verschwinden 55, 74,1, 70, 61,9 Vol. O ³⁾. Wie ist das möglich, da 100 Vol. SO_2 doch nur 50 Vol. Sauerstoff zur Oxydation verbrauchen?

Keine seiner Analysen giebt Lunge Recht, wenn er aus dem Sauerstoff dieselben Schlüsse ziehen will wie aus der schwefligen Säure. Aus dem Schwefligsäuregehalt berechnet Lunge für die verschiedenen Kammerstellen den Fortschritt der Reaction:

| Ort der Gasentnahme | 1. Kammer Vorderwand | 1. Kammer Mitte | Verbind. 1—2. K. | 2. Kammer Mitte | Verbind. 2—3. K. | 3. Kammer Austritt |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| Lunge u. Naef berechnen . . | 57,7 | 78,15 | 80,1 | — | — | — |
| Aus d. O berechnet sich . . . | 54,1 | 72 | 80,9 | — | — | — |
| Lunge u. Naef berechnen . . | — | 74,8 | 77,47 | 94,52 | 95,45 | 99,6 |
| Aus d. O berechnet sich . . . | — | 67 | 72 | 90,6 | 95,5 | 100 |
| Lunge u. Naef berechnen . . | 48,63 | 59,23 | 73,9 | 96,84 | 97,13 | 99,3 |
| Aus d. O berechnet sich . . . | 65,4 | 73,7 | 84,2 | 100 | 100 | 100 |

$v = k c_1 c_2 c_3$ immer näher kommt und schliesslich wird $v' = v$, d. h. es herrscht Gleichgewicht in dem System und Schwefelsäurebildung findet nicht mehr statt. Das sind Annahmen, die noch zu beweisen sind. Nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetz muss aber die Reaction der Kammergase

Retter giebt Analysen eines einkammerigen Systems. Aus der SO_2 berechnet sich,

¹⁾ Wenn die Reaction keine reciproke ist, vereinfacht sich der Ausdruck zu $V = k c_1 c_2 c_3$.

²⁾ Lunge, Handb. I, S. 444 u. f.

³⁾ Analysen entnommen Jurisch, Handbuch d. Schwefelsäurefabk., S. 187.

dass 1,5 m von der Vorderwand 97 Proc. der Umsetzung vollzogen sind; der verschwundene O giebt nur 65 Proc. an.

Die Behauptung: „Die chemische Reaction gelangt im zweiten Theil der Kammer fast zum Stillstand, um mit Energie in der nächsten Kammer wieder einzusetzen,“ bedarf dringend einer Erklärung.

Warum sollen dieselben Gase plötzlich in der nächsten Kammer reactionsfähig geworden sein? Eine solche Annahme ist unverständlich. Mit der Entmischung mag man fern bleiben. Bilden sich Schichten verschiedener Gase, so muss die Analyse das mit Leichtigkeit nachweisen; dann aber würde doch einfach Schicht um Schicht der Gase durch das Abflussrohr hinweggeführt werden und in der nächsten Kammer mehr oder minder wieder zum Vorschein kommen. Alle Mischungsvorrichtungen haben erfahrungsgemäss nichts genutzt, und zwar einfach, weil die Mischung der Gase durch die ganze Kammer eine so energische ist, dass die Gase des hintern Kammerraums in ihrer Zusammensetzung eine starke Beeinflussung erfahren durch die frisch eintretenden Röstgase, trotz der beträchtlichen räumlichen Entfernung.

Mit Energie stossen die Röstgase in den Kammerraum, der selbst verhältnissmässig nur wenig reactionsfähige Gase enthält (Retter's Kammer enthielt z. B. im ganzen Kammerraum ca. $11\frac{1}{2}$ kg SO_2). Chemische Reaction und mechanische Reaction verlaufen mit einer Energie, die uns erst klar wird, wenn wir Zahlen zu Hilfe nehmen. Sie bedingen die Zusammensetzung eines Kammerquerschnitts. Die intensive Durchmischung der Gase ist es, die z. B. ein einkammeriges System so unrationell macht, weil sie es unmöglich macht, eine höhere Concentration zu halten, wenn die Endgase frei von SO_2 entweichen sollen. Wenn eine Kammer nur eine einzige Einflussöffnung und nur eine einzige, räumlich davon möglichst entfernt liegende Ausflussöffnung hat, dann muss dauernd bei der Einflussöffnung ein vom einströmenden Gase stark beeinflusstes Gasgemisch vorhanden sein; denn wenn auch Umstände wirksam sind, um die vorhandenen Differenzen in der proc. Zusammensetzung auszugleichen, so können sie doch höchstens dem zweiten Theil der Kammer eine einigermaassen gleichförmige Zusammensetzung geben. Je grösser die Quantität der Kammergase gegenüber den pro Zeiteinheit zugeführten Röstgasen ist, je mehr sich beide in der procentischen Zusammensetzung gleichen, je energischer die mechanische Bewegung der Gase und je geringer die durch

die chemische Reaction bewirkte Änderung ist, desto gleichförmiger wird die procentische Zusammensetzung des Systems sein. Es ist zu beweisen, dass thatsächlich die Gase durch die ganze Kammer sich mischen und durch die ganze Kammer die chemische Reaction entsprechend der Concentration der reagirenden Körper verläuft, weil die bisherigen Anschauungen das Entgegengesetzte annehmen, ohne allerdings dafür einen Beweis zu erbringen.

Wird einer Schwefelsäurekammer plötzlich eine grössere Quantität Salpetersäure⁴⁾ zugeführt, z. B. durch Mehraufgabe von Salpetersäure auf den Gloverthurm, so steigt die Temperatur im vordern Theil der Kammer fast momentan; nach wenigen Minuten steigt aber auch im hintern Theil der Kammer die Temperatur. Das zeigt doch sehr deutlich, dass in sehr erheblichem Maasse eine Beeinflussung der hintern Kammerhälfte durch Gase der vordern Hälfte stattfindet. Nach einigen Minuten schon kommt ein Theil der zugeführten Salpetersäure in der hintern Kammerhälfte zur Wirkung. Die Gase passieren je nach Betriebsart ein Kammer-System in 2—4 Stunden. Bei den üblichen Kammerdimensionen berechnet sich daraus für die Kammergase eine in der Richtung der Kammerlängsachse liegende mittlere Geschwindigkeit von 0,005—0,010 m.

Welches die wirkliche Bewegungsrichtung und wie gross die absolute Geschwindigkeit der Gase ist, das ist hier gleichgiltig. Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung ist enorm. Ein System erhielt momentan 4 kg Salpetersäure mehr auf den Gloverthurm.

| | 6 m von der Vorderwand beobachtet | 30 m von der Vorderwand beobachtet | |
|------------------------------------|---|--|--|
| Normaler Gang | 56° C. | 53° C. | |
| Beschickung mit HN O_3 | 56° C. | 53° C. | Bei dem der Kammerdecke näherliegenden Thermometer war noch früh eine Tempe- ratursteigerung zu bemerken. |
| nach 2 Min. | 57 | 54 | |
| - 5 - | 60 | 56 | |
| - 6 - | 61 | 58 | |
| - 9 - | 61 $\frac{1}{2}$ | 59 | |
| - 10 - | 62 | 60 | |
| - 15 - | 64 | 61 | |
| - 20 - | 65 | 60 $\frac{1}{2}$ | |
| - 25 - | 66 | 59 $\frac{1}{2}$ | |

Erklären lässt sich die Beobachtung nur durch die Annahme, dass ein Theil der Röstgase eine erheblich grössere fortschreitende Bewegung besitzt als die berechnete mittlere,

⁴⁾ Circa 5 kg für ein Kammer-System von 3000 cbm. Circa 20 kg für ein Kammer-System von 8000 cbm.

d. h. die Gase mischen sich durch die ganze Kammer. Gewiss mischen sich Gase schlecht, wenn aber in einem geschlossenen Raum Gase von erheblich höherer Temperatur als die Umgebung sich befinden, und chemische Reaction und äussere Abkühlung lebhaft Gasströmungen erzeugen, dann sind die Bedingungen zur Mischung gegeben⁵⁾.

Hatte eine Kammer längere Zeit beträchtlichen Salpetermangel, so hilft eine grössere, in kurzer Zeit zugeführte Quantität Salpetersäure; man kann aber, ohne Besserung zu erreichen, die mehrfache Quantität Salpetersäure innerhalb einer Stunde zuführen. Wenn sich die Gase nicht mischen, dann müsste man mit dem normalen Salpetergehalt stets wieder in Ordnung kommen; mischen sie sich, dann muss man dem salpetersäurearmen System momentan die mangelnde Salpetersäure geben können und muss den Erfolg sofort sehen.

Die Temperatur der Kammergase ist wohl in einzelnen Theilen des Kammerquerschnitts verschieden; aber zwischen dem vordern und hintern Theil der Kammer existiren keine wesentlichen Unterschiede. Wenn die Analyse der Kammergase ergibt, dass bis zur Kammermitte ca. 70 Proc. der SO_2 verschwunden sind, so schliessen Lunge und Andere daraus, dass die Umsetzung zu Schwefelsäure bis zu ca. 70 Proc. vollzogen ist, und constatiren einen Stillstand der Reaction in der zweiten Kammerhälfte, ohne eine genügende Erklärung dafür zu geben. Ist das richtig, so folgt doch, dass auch ca. 70 Proc. der gesammten Reactionswärme sich im vordern Theil der Kammer entwickeln müssen, im hintern Theil dagegen könnte die entwickelte Wärme nur gering sein. Das Abkühlungsmoment durch die Bleiwände besteht aber gleichmässig über die ganze Kammer und es bleibt unverständlich, wie ein Ausgleich der Reactionswärme über die ganze Kammerlänge stattfinden soll, wenn es nicht durch eine lebhafte Mischung der Träger dieser Wärmemenge geschieht⁶⁾.

Wie erklärt sich das Temperaturgefälle zwischen zwei einander folgenden Kammern? Die abkühlende Wirkung der Verbindungsröhren ist thatsächlich gering. Mischen sich die eintretenden Gase nicht energisch mit den Kammergasen, so müsste doch eigentlich im vordern Theil der zweiten Kammer eine Temperatur beobachtet werden, die höher liegt als die Temperatur der Gase des Ver-

bindungsrohres, da ja doch die chemische Reaction hier mit Energie einsetzen soll. Mischen sich aber die Kammergase energisch, dann wird jede Kammer im Grossen und Ganzen eine einheitliche Temperatur haben, die abhängig ist von der Intensität des Reactionsverlaufs (resp. von ihrer Concentration); dann steht das Temperaturgefälle zweier Kammern in innigem Zusammenhang mit der Vertheilung der Reaction $\text{SO}_2 + \text{O}$ auf die verschiedenen Kammern eines Systems.

Findet nur in der ersten Kammerhälfte eine lebhafte Reaction statt und arbeitet die zweite Kammerhälfte nur wenig, so ist doch dies der logische Schluss: man lässt die zweite Kammerhälfte weg und verdoppelt die erste Hälfte⁷⁾. Eine solche veränderte Kammer müsste fast die doppelte Production ergeben. Dass die Form des Reactionsraums⁸⁾ einen Einfluss auf die Reaction habe, ist aber gegen alle Theorie und so lange zu bezweifeln, bis das Gegentheil erwiesen ist. Aus den Analysen der zu- und abströmenden Gase einer Kammer berechnet sich deren Gesamtleistung. Den Umsatz etwa der ersten Kammerhälfte aus der Analyse zu berechnen, geht nicht an, weil die bisherigen Voraussetzungen darin irrten, dass sie den continuirlichen Betrieb als eine Summe von intermittirenden Betrieben ansahen.

Die in den Bleikammern verlaufende chemische Reaction ist eine Function der Temperatur und der Concentration der reagirenden Molecüle. Jeder Kammertheil arbeitet entsprechend seiner Concentration. Betrachten wir die Concentrationsverhältnisse:

1. Wasserdampf. Die maximale Menge des Wasserdampfs, die in einer Schwefelsäurekammer vorrätig ist, ist abhängig von der Dampfspannung der gebildeten Schwefelsäure bei der Kammertemperatur. Beträgt letztere 50°C . und hat die Kammersäure 51°B ., so ist nach Sorel⁹⁾ die Dampfspannung 10,9 mm und die Dichte =

$$d = \frac{5}{8} \frac{0,00129}{1 + 0,003665 t} \frac{p}{760} = 0,00001$$

Ein Cubikmeter Kammerraum enthält 10 g Wasserdampf. In Reaction treten bei Bildung von 51°B . Kammersäure 73 H_2O mit 64 SO_2 und geben 153 g Kammersäure. Die Kammer hält also stets soviel H_2O -Dampf zur Reaction vorrätig, als zur Oxydation von 8,77 g SO_2 pro cbm hinreicht, 3,05 Liter von $0^\circ = 3,6$ Liter SO_2 von Kammertemperatur. Die geeignete Concentration der Kammergase wäre darnach ein Gehalt von

⁵⁾ Leider habe ich keinen Apparat, um die Salpetersäure in den hintern Theil der Hauptkammer einzublasen und die Temperatursteigerung in der vordern Kammerhälfte zu beobachten.

⁶⁾ Man vergl. Lunge, I, S. 567 Zeile 12 u. f.

⁷⁾ Vorschlag von Bode.

⁸⁾ Gleiche Grösse des Raums und der Oberfläche vorausgesetzt.

⁹⁾ Lunge, S. 122.

0,36 Vol.-Proc. Hält man die Säure auf $49,7^{\circ}$ B., die Kammertemperatur auf 60° C., so entspricht dem Wasserdampfverrath 17,2 g $\text{SO}_2 = 7,3$ Liter SO_2 pro Cubikmeter = 0,73 Proc. SO_2 . Schwefligsäurereiche Kammern leiden also an constantem Wasserdampfmangel. Es ist ja die Wasserdampffuhr unbeschränkt und gestattet, beliebige Quantitäten Dampf zuzuführen, so dass der durch die Reaction verschwundene Dampf continuirlich ersetzt wird. Nur insofern ist von einem Wassermangel zu sprechen, als es unmöglich ist, an allen Orten die für die Reaction günstigste Wassermenge vorrätzig zu halten. Der Bedarf an Wasserdampf wird erst während der Reaction gedeckt. Stellen örtlichen Überschusses sind natürlich vorhanden, aber im grossen Kammerraum existirt constanter Wassermangel. Man kann den gesammten Wasserdampf an einer Stelle nur einführen, da sich die Gase in der Kammer energisch mischen; günstig ist solches aber sicher nicht. SO_2 -reiche Kammern erfordern an möglichst vielen Stellen Wasserzufuhr; man soll die producirte Säure darin so schwach als möglich halten.

2. $\text{N}_x \text{O}_y$. Die Zufuhr von $\text{N}_x \text{O}_y$ ist bis zu gewissen Grenzen beliebig und nur praktische Rücksichten sprechen dafür, eine obere Grenze einzuhalten. Die Intensivproduction der französischen Kammern verwendet grössere Mengen Salpetergase. Es ist eben nicht möglich, die Production einer Kammer durch procentische Erhöhung eines der andern der reagirenden Bestandtheile zu steigern. Es darf als bewiesen gelten, dass nicht allein die Concentrationsverhältnisse die Geschwindigkeit der Reaction der Kammergase bedingen. Es ist bekannt, dass eine Kammer im Winter beträchtlich mehr SO_2 zu verarbeiten vermag als im Sommer. Bei einem Kammer-System von 3000 cbm — 3 Kammern — betrug diese Mehrleistung 15 Proc.; der Salpeterverbrauch, als 36° B. Salpetersäure gerechnet, betrug im Winter 0,9—1,1 Proc., im Sommer 0,93—1,2 Proc. auf 100 kg (als Schwefelsäure gewonnene) Schwefelsäure von 60° B. Die Temperatur der I. und II. Kammer war ziemlich dieselbe wie im Sommer. Diese Mehrleistung im Winter lässt sich nur erklären durch die bessere Kühlung der Kammerbleiwände und die dadurch vermehrte Condensation der nebel förmigen Schwefelsäure. Es scheint darnach ein Zusammenhang zwischen neugebildeter nebel förmiger und zu Flüssigkeit condensirter nebel förmiger Schwefel- resp. Nitrosylschwefelsäure zu bestehen. Es liegt kein Grund vor, zu be-

zweifeln, dass der chemische Vorgang in der Kammer so verläuft, wie Lunge in seinem Handbuch beschreibt. Findet aber ein Fixiren der $\text{N}_x \text{O}_y$ als Nitrosylschwefelsäure statt, dann wird der Gehalt der Kammer an einem der reagirenden Bestandtheile eine Abnahme erfahren, und es werden diejenigen Reactionen, welche die Zersetzung dieser Verbindung bewirken, eine Rolle im Kammerprocess spielen. Die Ausführungen Sorel's über die Dampfspannung der salpetrigen Säure bei Gegenwart von Schwefelsäuren verschiedener Concentration und Temperatur geben die Erklärung zu dieser Erscheinung.

3. Sauerstoff. Die Sauerstoffzufuhr schwankt innerhalb bestimmter Grenzen und steht mit dem Gehalt der Röstgase an SO_2 in Beziehung.

4. Schweflige Säure. Eine maximale Grenze für den Gehalt der Röstgase an SO_2 ist nach Vorstehendem gegeben. Es ist nicht gleichgültig, in welchem Verhältniss O und SO_2 einer Kammer stehen, und man kann nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetz berechnen, ob es event. günstiger ist, mit O-reicheren und SO_2 -ärmeren Ofengasen zu arbeiten. — In den Kammern im Gesamtdurchschnitt befinden sich stets weit schwefligsäureärmere Gase als die Röstgase. Welche Durchschnittsconcentration man in einer Kammer halten kann, ist im Wesentlichen bedingt durch die Forderung, dass die Kammer nur ein bestimmtes Quantum Kammergase von bestimmtem Maximalgehalt an SO_2 an die nächste Kammer abgeben darf, wenn die nächste Kammer oder Kammern den Process zu Ende führen sollen.

Am ungünstigsten arbeitet offenbar ein System mit nur einer Kammer. Hier ist es durch die Forderung, dass schwefligsäurefreie Gase der Kammer entströmen sollen, geradezu unmöglich, in der zweiten Kammerhälfte eine nennenswerthe Concentration zu halten; auch der vordere Theil der Kammer ist schwefligsäurearm. Nur soviel SO_2 darf er enthalten, dass die chemische Reaction im Stande ist, denjenigen Theil dieser Gase, der nach der zweiten Kammerhälfte abströmt und sich dort vermischt, während dieses Mischungsvorganges zu Schwefelsäure zu oxydiren. Die von Retter untersuchte Schwefelsäurekammer enthielt im Mittel 0,14 Proc. SO_2 . Im gesammten Kammerraum von 3000 cbm enthielt die Kammer nur ca. $11\frac{1}{2}$ kg SO_2 . Da die Kammer in 24 Stunden ca. 3000 kg SO_2 zu $\text{H}_2 \text{SO}_4$ aq. verarbeitete, so war nach je $5\frac{1}{2}$ Minuten ein Kammerinhalt oxydirt. Günstiger lagen die Concentrationsverhältnisse bei dem System zu Uticon.

Eine bestimmte Concentration der Kammergase an SO_2 , N_xO_y , H_2O und O wird bei sonst gleichbleibenden Umständen als die normale Zusammensetzung angesehen werden müssen. Jede Konzentrationsänderung bedingt dann anormale Zustände. Man muss in Betracht ziehen, dass die Zusammensetzung des Kammerinhalts der ersten Kammer eines Systems unter Umständen raschen Änderungen unterliegen kann (bei sehr grossen Kammern allerdings gilt das nicht), die, wenn nur vorübergehend, in der ersten Kammer wohl noch einige Zeit nachwirken, die aber dann in der zweiten Kammer kaum bemerkt werden. Nur bei länger andauernden Änderungen in der normalen Concentration der ersten Kammer wird auch die zweite Kammer abnorme Konzentrationsverhältnisse zeigen. Setzt jetzt der normale Gang in der ersten Kammer wieder ein, dann wird sich, je nach dem Grade der Störung, auch nach längerer Zeit noch die abnorme Concentration der zweiten Kammer erhalten. Den abnormen Vorrath an SO_2 wird die zweite Kammer — trotzdem jetzt die Zufuhr an SO_2 wieder normal ist, nicht rasch aufzuarbeiten vermögen. Hier geben die Kammergasanalysen ganz falsche Bilder. Thatsächlich arbeitet die zweite Kammer mehr als normal; die Analyse ergibt das Gegentheil. Sie constatirt, dass von den zugeführten x Proc. SO_2 wieder y Proc. SO_2 entweichen, während thatsächlich die Kammer vielleicht ein grösseres Quantum an SO_2 verarbeitet, als ihr zugeführt wird, und sie nur von ihrem abnormen Vorrath an SO_2 einen Theil abströmen lässt. Das ist allerdings ein extremer Fall.

Es ergibt sich folgendes Résumé:

1. Die chemische Reaction der Kammergase verläuft nach dem Gesetz von Guldberg-Waage. Jeder Kammertheil arbeitet entsprechend der Concentration der reagierenden Molecüle.

2. Die Mischung der Gase in einer Kammer ist eine intensive und die Zusammensetzung der zweiten Kammerhälfte darum eine fast einheitliche.

3. Die Gehalte an O und SO_2 stehen stets in gewisser Beziehung und mag das günstigste Verhältniss der beiden je nach den Grössenverhältnissen der Kammern eines Systems innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

4. Durch Mehrzufuhr von N_2O_3 und Schaffung von Bedingungen, die gestatten, eine grössere Wasserdampfmenge in der Kammer vorrätig zu halten, ist es möglich, die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs einer Kammer zu steigern.

5. Das Temperaturgefälle zweier Kammern steht in innigem Zusammenhang zur Vertheilung der Reaction $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ auf diese beiden Kammern.

Ergebnisse der Untersuchung einiger galizischer Erdöle.

Von Carl Dziewonski.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule zu Lemberg.)

In der nachstehenden Notiz gestatte ich mir, das Ergebniss meiner analytischen Untersuchungen einiger galizischer Erdöle mitzutheilen, welche, weil aus neuen Quellen stammend, in der betreffenden Fachliteratur bisher keine Erwähnung gefunden haben. Diese Untersuchungen, die ihrer Natur nach vergleichenden Charakters sind, führte ich mit Anwendung der gewöhnlichen Methode der fractionirten Destillation aus, mit Bestimmung der Producte bezüglich ihrer quantitativen Ausbeute, Dichte u. dgl.

Das Rohöl wurde bis 300° aus gewöhnlichen Liter-Destillationskolben destillirt, wobei man je 50° -Fractionen entnahm. Die Dämpfe verdichteten sich im Liebig'schen Kühler. Der nach der 300° -Destillation verbliebene Theer wurde aus mit einem Kühlrohre versehenen Retorten destillirt, und zwar bis zu 400° mit Thermometer und über 400° ohne Thermometer, bis die Masse in Koks verwandelt war. Letzterer wurde aus der Differenz des Gewichtes der leeren Retorte und der mit Koks bedeckten Retorte bestimmt, die Gase aber wurden aus dem Verluste der Summe der Destillate und des zur Destillation genommenen Erdölquantums berechnet. Jedes Erdölmuster wurde viermal destillirt. Die aus den viermaligen Ergebnissen erhaltenen Mittelverhältnisse führe ich nachstehend an.

Zusammenstellung der Zahlen bezüglich der Petroleumdestillate.

| Vorkommen des Rohöls | Ausbeute an | | Verlust bei der Reinigung | Specifisches Gewicht des gereinigten Petroleums | Entzündungs- temperatur (Abel's Apparat) |
|-------------------------|-----------------------|---|------------------------------|---|--|
| | Rohpetroleum Proc. | gerettet mit dem Petroleum Proc. | | | |
| Potok | 36,9 | 33,1 | 3,8 | 0,8174 | 26° |
| Równe | 31,6 | 30,0 | 1,6 | 0,8247 | 23° |
| Kobylanka . . | 38,9 | 35,7 | 3,2 | 0,8146 | 22° |
| Bóbrka (480 m). | 30,1 | 26,0 | 4,1 | 0,8243 | $23,5^\circ$ |
| Krościenko wyżne | 34,5 | 31,0 | 3,5 | 0,8244 | 41° |
| Schodnica . . . | 39,1 | 36,9 | 2,2 | 0,8215 | 21° |
| Pereprostyna . . | 34,3 | 30,5 | 3,8 | 0,8313 | 28° |
| Krościenko niżne | 34,0 | 31,0 | 3,0 | 0,8382 | 28° |
| Iwonicz | 40,2 | 37,9 | 2,2 | 0,8334 | 30° |
| Bóbrka (120 m). | 38,5 | 36,3 | 2,3 | 0,8275 | $36,5^\circ$ |