

ihrer Sonderfachinteressen erkennen werden. Leider liegt uns Deutschen ja die Sonderbündelei im Blute. Wir haben Zeiträume glänzender literarischer, künstlerischer, kunstgewerblicher Entwicklung zustande gebracht, auch Zeiträume beachtenswerter Entwicklung auf wirtschaftlichem Gebiete schon in unserer früheren Geschichte hinter uns. Doch zur Gestaltung eines großen Staatswesens sind wir erst in neuester Zeit gekommen, und der große Deutsche, der das fertig gebracht hat, hat von seinem Volke behauptet, es sei nicht geboren zu herrschen, weil es ihm schwer sei, zu gehorchen.

Es liegt uns eben im Blute, uns am liebsten an den nächsten Kreis anzuschließen und Front zu machen gegen alles, was außer diesem ist, sei es auch der eigene Volksgenosse, der Partikularismus ist eben unser Erbübel. Wie in unserem Volksleben, so zeigt sich dieses auch im kleinen und kleinsten auch im Vereinsleben. So haben wir in den ersten Wochen des Jahres eine Sezession, man möchte beinahe sagen, die Gründung einer „wilden“ Fachgruppe erlebt. Dreißig Kalichemiker haben sich zusammengetan und haben im Anfang dieses Jahres einen „Verein deutscher Kalichemiker“ gegründet, der außerhalb unserer Kalifachgruppe steht, und wir können sagen, im ausgesprochenen Gegensatz zum Verein deutscher Chemiker. Wenn dieser neue Kalichemikerverein sich noch andere, als rein gesellschaftliche Aufgaben gestellt hat, so darf man gespannt sein, wie er sich durchsetzen wird, wenn er von vornherein auf Einfluß und Stoßkraft einer bestehenden großen Vereinigung von Berufsgenossen verzichtet und sich von dieser absondert. Fast möchte man vermuten, daß unsere Kalifachgruppe den Ansprüchen einzelner Fachgenossen nicht mehr ganz entsprochen hat, ihr hätte es wohl in erster Linie obgelegen, dem neuen Chemikervereine Richtung und Weisung zu geben, die Gründe zu prüfen, die seine dissidentierende Haltung verursachten. Darüber wird wohl in Bonn zu reden sein, wo dem Vernehmen nach die Kalifachgruppe nach mehrjähriger Pause zusammentreten wird. Der 5./6. 1914 sei allen unseren Fachgruppen ein erfolgreicher, fruchtbringender Tag, ihr Wachsen, Blühen und Gedeihen ist auch das des gesamten Vereins deutscher Chemiker.

[A. 58.]

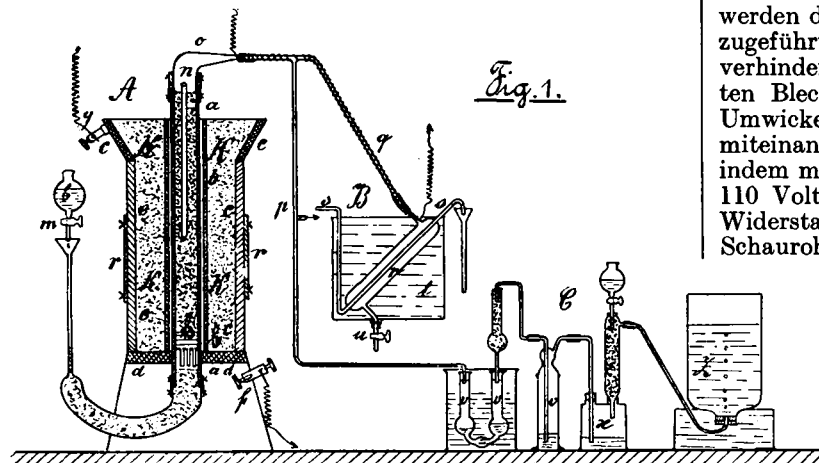
## Über den Kammerprozeß der Schwefelsäure.

VON WALTHER HENPEL.

Eingeg. 23./3. 1914.

Im nachfolgenden sind die Resultate dreier Arbeiten:  
I. Über den Kammerprozeß der Schwefelsäure und die Bestimmung von Stickoxydul in Kammergasen von Heymann.

II. Untersuchung von Schwefelsäurekammergasen von Richter.



III. Studien über Schwefelsäurefabrikation von Hering — gegeben, die auf meine Vorschläge hin als Dissertationen der Technischen Hochschule zu Dresden gearbeitet wurden. Es handelte sich dabei einerseits darum,

festzustellen, inwieweit unter normalen Verhältnissen bei der Schwefelsäurefabrikation Stickoxydulgas gebildet wird, und welche Bedingungen zum Zweck vorteilhafter Arbeit eingehalten werden sollten.

Von dem Gedanken ausgehend, daß es möglich sein müßte, den Kammerprozeß zu studieren, ohne daß Gase aus dem Reaktionsraum entweichen, wenn es gelänge, einer Kammer, die mit Stickstoff, Sauerstoff und so viel Stickoxyden erfüllt ist, als die Schwefelsäurebildung nötig hat, eine quantitative Mischung von schwefeliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf zuzuführen, in dem Verhältnis, wie es die Bildung einer Schwefelsäure von bestimmter Konzentration erfordert, wurden die nachfolgend mitgeteilten Versuche angestellt.

Es ist bekannt, daß derartige quantitative Mischungen von schwefeliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf entstehen, wenn man Schwefelsäure von verschiedener Konzentration in einem mit Porzellanstücken erfüllten, zum Glühen erhitzten Raum eintropfen läßt. Sorgt man dann nur dafür, daß die so gebildeten Gase sich nicht unter den Kondensationspunkt des Wasserdampfes abkühlen, so müßte es möglich sein, einen derartigen Gasstrom von beliebiger Stärke herzustellen.

Fig. 1 zeigt den Apparat in der Form, die sich nach einer Reihe von unpassenden Konstruktionen für den fraglichen Zweck als geeignet erwies.

A ist der elektrische Ofen zur Zersetzung der Schwefelsäure; B der Reaktionsraum; C die Einrichtung, um die im Überschuß erzeugten, bei der Zersetzung der Schwefelsäure entstehenden Gase zu absorbieren und zu messen.

Der zur Zersetzung der Schwefelsäure dienende Ofen besteht aus dem mit Porzellanscherven gefüllten Porzellanrohr a, welches in einem aus hessischem Ton hergestellten Schutzrohr steckt und durch das um dieses geschichtete Kryptol K erhitzt werden kann. Ein weiterer Schamottezylinder c hält die Kryptolmasse zusammen. Das Zersetzungsrohr a ist in eine starke Scheibe d aus Achesongraphit fest eingesetzt, die durch einen Ring mit drei Füßen getragen wird. Ein Bein des Dreifußes dient zur Zuführung der Elektrizität. Die Ableitung des elektrischen Stromes erfolgt durch ein konisches Stück Graphittiegelmasse e, die durch Ausschneiden aus einem größeren Graphittiegel hergestellt wurde. Da die äußeren Schichten der Graphittiegel Elektrizität schlecht leiten, so wurden diese durch Ab raspeln entfernt.

Die Porzellanschervenfüllung des Bohrers a wird durch ein zusammengerolltes Stück Platinblech h von der Glascherbenfüllung des Schwefelsäurezuführungsrohres l getrennt. Das Platinblech ist so ausgeschnitten, daß eine Anzahl von schmalen Streifen desselben weiter herunterragen. Ein in das Heizrohr eingesetztes Stück Porzellanrohr n gestattet, von oben durch die Haube o den Grad des Glühens im Inneren des Zersetzungsrohres zu beobachten. Die bei der Zersetzung der Schwefelsäure entstehenden Gase werden durch die Röhren p und q den Apparaten B und C zugeführt. Um das Verbrennen des Kryptols möglichst zu verhindern, ist der ganze Apparat in einen gasdichten zweiten Blechmantel eingesetzt; die beiden Teile sind durch Umwickeln mit Asbestpappe für Elektrizität nicht leitend miteinander verbunden. Man bringt den Apparat in Gang, indem man an die Polklemmen f und g die Lichtleitung mit 110 Volt Spannung anlegt und mittels eines vorgelegten Widerstandes den Strom reguliert. Sobald man durch das Schaulrohr n beobachtet, daß der Ofen in heller Rotglut ist, läßt man aus dem Tropftrichter b die Schwefelsäure von der Konzentration zu, die man zersetzen will. Durch passende Einstellung des Zutropfens der Schwefelsäure vermag man dann, einen beliebig starken Strom von schwefeliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf zu erzeugen. Die zutropfende Schwefelsäure kommt zuerst mit den nach unten hervorragenden Streifen des Platinbleches in Berührung und wird durch Wärmeleitung bis zum Verdampfen erhitzt. Das Platinblech muß so in den Ofen gesteckt sein, daß es in seinen oberen Teilen schwach glühend wird, es verhindert dann in einfachster Weise, daß kalte Schwefelsäure mit über-

hitzten Teilen des Porzellanrohres zusammen kommt, was natürlich ein sofortiges Springen des Porzellanrohres zur Folge haben würde. Als Widerstandsmasse haben wir ausgiebte zerbrochene Stücken von Bogenlampenkohlen benutzt, wie sie beim Gebrauch von elektrischen Bogenlampen übrig bleiben. Etwa Leinsamenkorngroße hat sich als zweckmäßig erwiesen; es ist das im Handel befindliche Kryptol offenbar in dieser Weise hergestellt. An Stelle der Kryptolheizung kann man auch nach Art der Heraeuschen elektrischen Öfen das Heizrohr mit Platinfolie spiralförmig umwickeln, doch kommt man in der angegebenen Weise ganz gut mit Kryptol aus, da es ja nicht darauf ankommt, daß das Zersetzungsrohr überall ganz gleiche Temperatur hat.

Um zu verhindern, daß der gebildete Wasserdampf sich vorher kondensiert, ehe er in dem Reaktionsapparat zur Verwendung kommt, wird die Gasleitungsröhre *a* mit einem Widerstandsdraht aus Nickel, der darumgewickelt ist, elektrisch geheizt. Durch einen Vorversuch ermittelt man die Stromstärke, die man so wählt, daß das Rohr auf ungefähr 150° erhitzt wird. Man kann in dieser Weise Wasserdampf enthaltende Gasgemische ohne jede Kondensation beliebig weit leiten. Die durch gewöhnlichen Gummischlauch hergestellten Verbindungsstellen der Glasröhren umwickelt man mit Asbestpapier, um sie vor der Berührung mit dem Nickelindraht zu schützen.

Als Reaktionsraum benutzte man anfangs eine einfache, etwa 100 ccm fassende Gaspipette, an die ein Glashahn zum Ablassen der gebildeten Schwefelsäure angeschmolzen war. Es zeigte sich jedoch, daß in einem Raum, der in allen Teilen ganz die gleiche Temperatur hat, nur eine minimale Schwefelsäurebildung eintrat. Die Schwefelsäurebildung ward jedoch sofort sehr lebhaft, als man den einfachen Hohlraum durch einen Glaskörper *r* ersetzte, durch welchen ein Glasrohr *s* zum Durchleiten von kaltem Wasser geführt war. Die Reaktionsröhre befindet sich in einem Wasserbad *t*, welches durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner auf eine beliebige Temperatur gebracht werden kann.

Da es natürlich nicht möglich ist, genau so viel Schwefelsäure zu zersetzen, wie im Reaktionsraum wieder gebildet wird, so leitet man den Überschuß der Gase in den Kondensationsapparat *C*. Derselbe besteht aus einem in kaltem Wasser oder Eis stehenden Peligotschen Rohr *v*, der mit etwas Brom und ganz wenig Wasser besichtigten Drehschellen Waschflasche *w*, dem Waschturm *x* und der umgekehrten mit Wasser gefüllten Flasche *z*. Der Turm *y* wird durch auftropfendes Bromwasser berieselt. Bei den Versuchen wird die Hauptmasse des Wassers im Peligotrohr kondensiert, die schweflige Säure wird durch die Apparate *w*, *x*, *y* zurückgehalten, der Sauerstoff sammelt sich in der Flasche *z*. Man hat in dem entweichenden Sauerstoff seinen guten Maßstab für die Schnelligkeit der Zersetzung im Apparat *A*.

Man hatte gehofft, daß auf diese Weise es möglich sein müßte, mit einer bestimmten Quantität von nitrosen Gasen die Versuche beliebig lange fortsetzen zu können; es zeigte sich jedoch sehr bald, daß das unmöglich war, daß vielmehr nach 2—3 Stunden die im Anfange sehr lebhaft erfolgende Bildung der Schwefelsäure aufhörte. Es zeigte sich später, daß sich bei den Versuchen erhebliche Mengen von Stickoxydulgas bildeten, und möglicher Weise sogar Stickstoff aus den nitrosen Gasen gebildet worden war.

Nachfolgende Tabelle I gibt die Resultate, welche von F. Heymann erhalten wurden.

Bei diesen Versuchen ist unter Vermittlung des Stickoxyds bei Beginn des Einlasses des Gasgemisches von  $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$  in den Reaktionsraum stets sehr lebhaft Schwefelsäure gebildet worden. Jedoch kommt dieser Prozeß bald bei der angewendeten Arbeitsweise (nach 10 bis 15 Min., siehe Versuch XXII u. andere) zum Stillstand, wie man aus dem Aufhören der Kondensation schließen kann, selbst wenn der Versuch durch 2 Stunden fortgeführt wurde. Der Grund hierfür ist augenscheinlich teils in der Löslichkeit des Stickoxyds bei Gegenwart von Sauerstoff in der gebildeten Säure, teils — und dies namentlich beim Arbeiten mit verdünnter Säure — in der Reduktion des Stickoxyds zu Stickoxydul zu suchen.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Kammer-temp. ° C.	Produzierte Säure in g	SO <sub>2</sub> in g	NO-Verbrauch in ccm	Temperatur des Kühlwassers ° C.	Zersetzte H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in ° Bé.	N <sub>2</sub> O ccm	Versuchsdauer in Min.
IV	60	0,823	0,0091	5	28	55	—	133
V	60	1,030	0,020	2,3	25	55	—	121
VI	60	0,265	0,0002	5,4	ohne Kühlung	55	—	133
VII	60	4,650	0,003	6,4	16	50	—	121
VIII	60	0,176	0,0002	7,5	ohne Kühlung	50	1,4	120
IX	60	0,880	—	5,8	18	45	1,0	120
X	60	1,620	—	6,4	19	60	2,2	120
XI	50	1,760	0,014	6,6	16	60	0,4	120
XII	50	0,880	0,017	6,5	16	55	—	105
XIII	50	0,590	—	7,5	17	50	—	120
XIV	50	1,470	0,029	7,7	13	45	2,0	120
XV	40	0,880	0,0004	7,3	15	45	—	40
XVI	40	1,760	0,002	7,0	14	45	1,6	120
XVII	40	1,900	—	8,1	13	50	0,6	111
XVIII	42	0,290	—	6,9	12	55	2,1	100
XIX	41	1,030	—	8,6	11	60	1,6	45
XX	41	1,180	0,0098	8,5	10	60	1,0	120
XXI	65	0,590	0,0077	7,1	10	50	—	120
XXII	65	0,440	—	8,3	10	55	2,0	10
XXIII	65	1,470	0,013	8,8	11	55	2,6	120
XXIV	65	0,150	0,0036	7,5	10	60	1,2	120
XXV	65	0,680	0,006	9,2	10	45	2,4	120

Die beste Ausbeute an Schwefelsäure wurde erhalten, als Säure von 50° Bé. dissoziiert wurde, bei 60°.

Vergleicht man die bei vorstehenden Versuchen erzeugten Mengen von Schwefelsäure mit der Leistung einer gut gehenden Schwefelsäurekammer, so zeigt sich, daß unverhältnismäßig schnell große Quantitäten von Stickoxydul gebildet worden sind, trotzdem die Gesamtquantitäten der reagierenden Gase in relativ gleichen Verhältnissen vorhanden waren. Sucht man nach dem Grunde für diese Erscheinung, so ist derselbe wohl darin zu finden, daß beim technischen Betrieb das notwendige Wasser nach und nach eingeführt wird, während bei den durchgeführten Versuchen die eingebrachte Wasserdampfmenge dem Verhältnis entspricht, welches in der schließlich produzierten Schwefelsäure vorhanden ist.

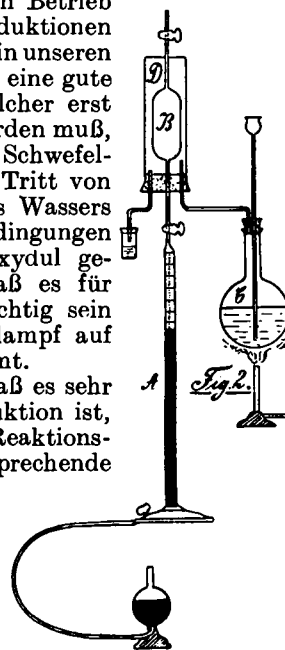
Die Tatsache, daß im technischen Betrieb niemals derartige massenhafte Produktionen von Stickoxydul auftreten, wie sie in unseren Versuchen beobachtet wurden, ist eine gute Stütze für die Theorie, nach welcher erst Nitrosylschwefelsäure gebildet werden muß, die sich dann erst mit Wasser in Schwefelsäure und NO und NO<sub>2</sub> zerlegt. Tritt von Anfang an die Gesamtmenge des Wassers mit in Reaktion, so sind die Bedingungen für die Entstehung von Stickoxydul gegeben. Die Versuche lehren, daß es für den Betrieb im Großen sehr wichtig sein muß, daß nicht zu viel Wasserdampf auf einmal in das Gasgemisch kommt.

Die Versuche zeigen ferner, daß es sehr wichtig für eine gute Säureproduktion ist, daß Temperaturdifferenzen im Reaktionsraum herrschen, was durch entsprechende Kühlung erreicht werden kann.

Versuch VI und VIII bringen dies deutlich zum Ausdruck.

Um über das Verhalten von Mischungen von Stickoxydulgas mit Sauerstoff gegen Schwefelsäuren von verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen Aufschluß zu erhalten, wurde ein Apparat zusammengestellt, dessen Einrichtung aus Fig. 2 ersichtlich ist.

Eine Quecksilberbürette *A* mit Glashahn ist direkt an ein etwa 100 ccm fassendes Pipettengefäß *B* angeschmolzen. Das Pipettengefäß steckt in einem Glaszylinder und kann mittels der Kochflasche *C* auf 100° erhitzt werden. Für Beobachtungen bei niedriger Temperatur wurde das Gefäß *D* mit Wasser von der fraglichen Temperatur gefüllt.



Bei den Versuchen arbeitete man in der Weise, daß man das Pipettengefäß ganz mit Schwefelsäure von der zu untersuchenden Konzentration anfüllte und dann auf die zu untersuchende Temperatur brachte; die durch die Erwärmung erfolgte Ausdehnung war in dem Bürettenhohlraum möglich. Hierauf führte man gemessene Quantitäten von Stickoxydgas und Sauerstoff in die Pipette ein und beobachtete, ob Absorption stattfand.

Heymann hat die nachfolgenden Werte erhalten:

Säure	ccm NO	ccm O	Summe beider Gase	Temp. ° C.	Absorption
66 °	30,2	16	46,2	18 °	sofort
60 °	35,5	28,4	63,9	100 °	findet statt
55 °	40,3	35,0	75,3	100 °	langsam
50 °	41	24	65	100 ° 95 °	keine Beginn
45 °	56,4	19,8	76,2	100 ° 95 ° 89 ° 85 ° 83 ° 79 °	keine keine keine Beginn, ganz langsam langsam etwas lebhafter

Um darüber Aufschluß zu erhalten, ob bei gleichzeitiger Gegenwart von schwefliger Säure die Stickoxydgase zu Stickoxydul reduziert werden können, wurden die nachfolgenden Versuche gemacht:

I. Versuch: es wurden nacheinander 60,9 ccm  $\text{SO}_2$ , 19,6 ccm O und 17,4 ccm NO bei 100° über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammengebracht. Nach 20 Minuten ergab die Analyse 1,2 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ .

II. Versuch: 50,8 ccm  $\text{SO}_2$ , 28,2 ccm O und 24,8 ccm NO über Schwefelsäure von 60° Bé. bei 61° zusammengebracht. Das Gas wurde sehr schnell farblos. Die Analyse ergab 0,8 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ .

III. Versuch: 51,9 ccm  $\text{SO}_2$ , 24,9 ccm O und 21,9 ccm NO über Schwefelsäure von 50° Bé. bei 80° zusammengebracht. Nach 30 Minuten ergab die Analyse 1,6 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ .

Heymann fand ferner in den Kammergasen vom normalen Betrieb in Muldenhütten, die von dem Gay-Lussac entnommen wurden, 0,063  $\text{N}_2\text{O}$ , 0,069  $\text{N}_2\text{O}$  und 0,078%  $\text{N}_2\text{O}$ , wobei die Gase 6,2% und 5,9% Sauerstoff enthielten.

Gase von einer Kammer, deren Endgase nur schwach rot gefärbt waren, enthielten 0,22%  $\text{N}_2\text{O}$ .

Bei einem zweiten Versuch wurde 0,25%  $\text{N}_2\text{O}$  gefunden.

Die Kammern hatten Kochtrommeln zur Wiedergewinnung der Nitrosen.

Gase von einer Schwefelsäurekammer in Aussig, die mit Glovertürmen versehen war, ergaben 0,11%  $\text{N}_2\text{O}$  und 0,14%  $\text{N}_2\text{O}$ , 0,16.

Durch diese Versuche ist erwiesen, daß auch im normalen Betriebe der Schwefelsäurefabrikation in den Kammergasen geringe Quantitäten von Stickoxydulgas auftreten können. Nach den Untersuchungen von K. H. Inglis<sup>1)</sup> hatten die Schwefelsäurekammern nur 0,002%  $\text{N}_2\text{O}$ . Er hatte sich zur Bestimmung der Verdichtungsmethode bedient.

Inglis<sup>2)</sup> hat die Kammergase in den Werken von Chapman & Messel in Silvertown in der Weise untersucht, daß er eine große Quantität Gas mit flüssiger Luft vollständig kondensierte und durch fraktionierte Destillation bei einerseits wechselnder Temperatur und konstantem Druck, andererseits bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck voneinander trennte.

Er fand, daß die abziehenden Gase etwa 0,002% Stickoxydulgas, 0,02% Stickoxyd, 0,05% Kohlensäure, 0,02% Stickstoffperoxyd und 0,008 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für 10 Liter enthielten.

In einer späteren Untersuchung fand Inglis bei fraktionierter Destillation bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck bei -185° in 10 Litern Gas im Durchschnitt von 15 Untersuchungen 0,14 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ , 0,94 ccm NO, 1,87 ccm  $\text{SO}_2$ , Gesamtmenge der Stickoxyde auf NO berechnet 4,93 ccm.

An anderer Stelle berechnet Inglis, daß bei einem Verlust von 3%  $\text{NaNO}_3$  auf 100 verbrannten Schwefel, die Gase auf 10 Liter 10 ccm Stickstoffverbindungen als NO berechnet haben müßten.

Die Gasproben sind hinter dem Gay-Lussac genommen. Seine Analysen zeigen, daß nur etwa die Hälfte der verlorengehenden nitrosen Gase wieder gefunden werden können, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß die Reduktion weiter als bis zum Stickoxydulgas gehen und Stickstoff gebildet worden ist.

Er faßt das Resultat seiner Analysen in die folgenden Sätze zusammen:

1. Nur sehr kleine Quantitäten von Stickstoffperoxyd und Stickstofftrioxyd werden zu Stickoxydul reduziert.

2. Ungefähr 50% des Gesamtverlustes haben ihren Grund in ungenügender Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Gay-Lussac.

In einer dritten Untersuchungsreihe hat Inglis Kammergase hinter dem Gay-Lussac entnommen, mit flüssiger Luft kondensiert und bei einer Temperatur von -198,3° durch Erniedrigung des Druckes fraktioniert destilliert. Die Versuche wurden an einem Kammergasgemisch gemacht, welches mit einem Verlust von 2,58%  $\text{NaNO}_3$  auf 100 verbrannten Schwefel und mit Endgasen mit 6,3% Sauerstoff arbeitete, so daß der Verlust an nitrosen Gasen, auf NO berechnet, sich auf 0,86 ccm in 10 Litern stellte. Der Durchschnitt von 18 Analysen ergab 0,52 ccm NO in den Schornsteingasen. Es konnten also nur 60% in den Abgasen gefunden werden. In Berücksichtigung der im ersten Teil mitgeteilten Versuche darf man wohl die 40% als durch Reduktion zu Stickstoff entstanden vermuten. Er faßt die Resultate dieser Arbeit in folgende Sätze zusammen:

1. Der Verlust an nitrosen Gasen durch Bildung von Stickoxydulgas ist sehr gering und weniger als 10% des vorhandenen Verlustes.

2. Eine erhebliche Quantität von Stickstoff wird verloren als Stickstoffperoxyd und Stickoxydgas. Das relative Verhältnis hängt ab von dem Verlust an schwefliger Säure.

3. Es ist eine Möglichkeit des Verlustes durch Reduktion zu Stickstoff.

(Heymanns Dissertation ist 1906 gedruckt, die Arbeit von Inglis 1907 veröffentlicht.)

Diese Resultate stimmen mit den Beobachtungen von Heymann nur zum Teil überein.

Es liegt in der Natur der Sache, daß bei unvollständiger Absorption von Stickoxyd, Salpetersäure und Untersalpetersäure mittels Natronlauge und Schwefelsäure, Heymann zu hohe Resultate finden mußte, daß also irgendwelcher Fehler bei der Arbeit zu zu hohen Werten von Stickoxydul führen muß.

Umgekehrt werden bei der fraktionierten Destillation durch gleichzeitiges Verdampfen von den bei höheren Temperaturen siedenden Substanzen nach der Methode von Inglis zu niedrige Werte von Stickoxydul gefunden werden müssen.

Es ist das der Grund, warum Johannes Richter es unternommen hat, die beiden angewendeten Methoden des Nachweises des Stickoxydulgases an Gasgemischen von genau bekannter Zusammensetzung zu prüfen.

Derartige Gasgemische lassen sich herstellen, indem man einen großen Glasballon mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel mit Hahn versieht oder einen Glashahn direkt anschmilzt; evakuiert man dann den Glasballon so weit, daß die zurückbleibende Luft gerade so viel Sauerstoff enthält, als die herzustellende Mischung haben soll, so braucht man dann nur Stickoxydgas, Stickoxydulgas, schweflige Säure und Stickstoff in der erforderlichen Menge zuzumischen. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man die Verhältnisse so wählt, daß der Stickstoff schließlich aus einer eisernen Flasche mit verdichtetem Gas zu-

<sup>1)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 23, 642 (1904).

<sup>2)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 30. Juni 1904, S. 643—645; 2. Februar 1906, 29. Juni 1907.

gelassen werden muß und erzeugt im Ballon einen Überdruck von etwa  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre. Nach der Diffusion der Gase kann man dann aus dem Ballon beliebige Proben von Gas entnehmen, die ganz gleich zusammengesetzt sind.

Versuche lehrten, daß man aus einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch alle nitrosen Gase mit Ausnahme des Stickoxydulgases quantitativ zu entfernen vermag, und daß dabei zu vernachlässigende Spuren von Stickoxydulgas zurückgehalten werden, wenn dessen Partialdruck klein ist.

Von einem Gasgemisch von 61,6 ccm  $\text{SO}_2$ , 48,3 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ , 47,2 ccm  $\text{NO}$ , 2821,1 ccm  $\text{O}$  und 55951,8 ccm  $\text{N}$ , entsprechend 0,11%  $\text{SO}_2$ , 0,08%  $\text{N}_2\text{O}$ , 0,08%  $\text{NO}$ , 4,79%  $\text{O}$ , 94,94%  $\text{N}$ , wurden mit flüssiger Luft so viel kondensiert, daß 10,5 ccm Flüssigkeit entstanden; von dieser ließ man dann 7,4 ccm verdampfen, und dann kondensierte man hierzu nochmals so viel Gas, bis 10,2 ccm Kondensat vorhanden waren, dann ließ man nochmals bis auf 3,8 ccm verdampfen und kondensierte dann nochmals bis 6,8 ccm vorhanden waren. Dann ließ man wieder bis auf 3,5 ccm verdampfen und sammelte hierauf die bei weiterem Verdampfen gebildeten Gase in 4 Fraktionen.

Fraktion I. Gase, die bis zu einer Temperatur von  $-144^\circ$  übergangen, wurden über Glycerin aufgefangen. 99,9 ccm enthielten 7,2 ccm Sauerstoff, 0,6 ccm Kohlensäure und gaben bei der Explosion eine Kontraktion von 2 ccm. Das Glycerin hatte wahrscheinlich ein brennbares Gas enthalten, welches sich der Gasprobe beimischte.

Fraktion II. Gase, die bei einer Temperatur von  $-144^\circ$  bis  $-109^\circ$  übergangen, wurden über Quecksilber aufgefangen. Sie enthielten 19,8% Sauerstoff, 0,6% Kohlensäure, 1,2% Stickoxydul.

Fraktion III. Gase, die zwischen  $-109$  und  $-95^\circ$  übergangen. Die Gesamtgasmenge war 25,4 ccm, enthaltend 5,6 ccm Sauerstoff, 1 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ .

Fraktion IV. 1,2 ccm mit  $\text{KOH}$  absorbierbares Gas, 1,3 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ .

Die Untersuchung zeigte, daß bei Temperaturen, die wesentlich unter dem Siedepunkt  $89,8^\circ$  des Stickoxyduls und dem Schmelzpunkt desselben  $-102^\circ$  liegen, recht erhebliche Mengen von Stickoxydul verdampfen.

Bei der Bestimmung des Stickoxydulgases nach Heymann durch Explosion mit Knallgas wurde 0,12%  $\text{N}_2\text{O}$  gefunden; es enthielt 0,08.

Eine Gasprobe mit 0,39%  $\text{N}_2\text{O}$  ergab nach der Heymannschen Methode 0,34%  $\text{N}_2\text{O}$ .

Es wurde ferner untersucht, wie weit man  $\text{N}_2\text{O}$  zu bestimmen vermag, wenn man nach Inglis bei einer Temperatur von  $-193^\circ$  durch Evakuieren die Gasgemische trennt. Das zum Versuch verwendete Gasgemisch enthielt in 63 920 ccm 65,4 ccm  $\text{SO}_2$ , 52,8 ccm  $\text{NO}$  und 192,2 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ .

Das bei einer Temperatur von  $-193^\circ$  unter vermindertem Druck absiedende Gas enthielt kein  $\text{N}_2\text{O}$ . Die Fraktion zwischen  $-195$  und  $-150^\circ$  enthielt nur eine Spur Stickoxydul.

Die Fraktion zwischen  $-130$  und  $-100^\circ$  ergab 12,2 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ . Richter konnte in den Kammergasen von Muldenhütten nur Spuren von  $\text{N}_2\text{O}$  nachweisen. Eine hellgehende Kammer ergab in 3,3 Litern 0,84 ccm  $\text{N}_2\text{O}$  entsprechend 0,03%  $\text{N}_2\text{O}$ .

14,5 Liter Gas nach Inglis verdichtet und in flüssiger Luft verdampft, ergaben 1,5 ccm  $\text{N}_2\text{O}$  oder 0,01%.

Dieser Versuch lehrt, daß man beim Verdampfen etwas weniger  $\text{N}_2\text{O}$  erhält als bei der Bestimmung nach Heymann.

Richter fand in Muldenhütten bei regelmäßigem Kammergang 0,009, 0,002, Spur, Spur, 0,012 und 0,009%  $\text{N}_2\text{O}$  bei hellgehender Kammer 0,028%, 0,012%  $\text{N}_2\text{O}$ . in Aussig 0,012%, 0,009%  $\text{N}_2\text{O}$ , während Inglis nur 0,0028% nachzuweisen vermochte.

Es liegt in der Natur der Sache, daß beim fraktionierten Verdampfen von so großen Quantitäten von Gas natürlich leicht Stickoxydulgas verloren gehen kann.

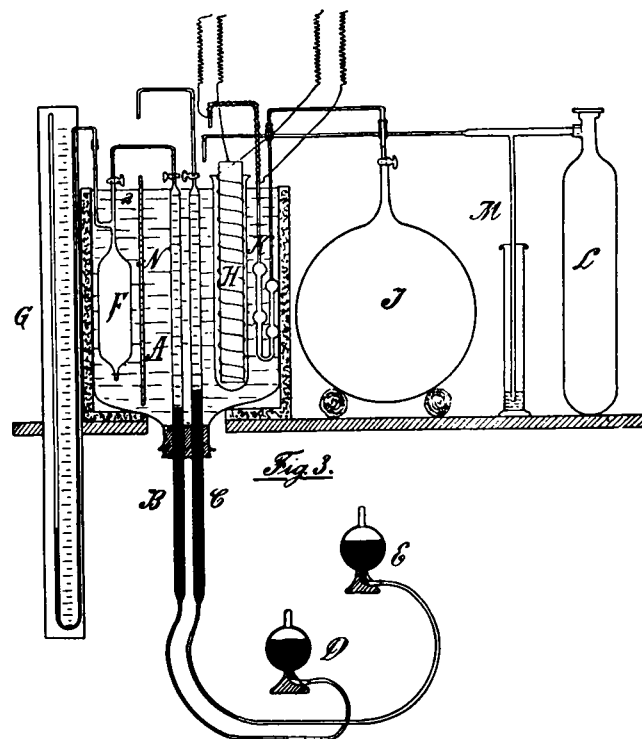
Unzweifelhaft entsprechen die von Heymann gefundenen Werte einem unregelmäßigen Kammergang.

Unter den mannigfachen Theorien, die zur Erklärung des Schwefelsäurebildungsprozesses aufgestellt worden sind,

ist es von großer theoretischer und auch praktischer Bedeutung, ob man es mit einem einfachen Oxydationsvorgang zu tun hat, wie O. Wentzki<sup>3)</sup> in neuerer Zeit wieder angenommen hat, oder ob man die Bildung eines Zwischenkörpers annehmen muß, die wohl von der Mehrzahl der Chemiker als wahrscheinlich gehalten wird. Bildet sich ein fester oder flüssiger Zwischenkörper, so wird für dessen Zerlegung es bedeutungsvoll sein, daß diese Körper sich an festen Körpern stoßen. Handelt es sich um einfache Oxydation, so wird die Geschwindigkeit der Reaktion dieselbe sein, gleichgültig, ob die nitrosen Gase den Stickstoff als Stickstoffperoxyd oder in dem Verhältnis, wie es  $\text{N}_2\text{O}_3$  entspricht, enthalten.

Es wurde ein Apparat zusammengestellt, mit dem es möglich war, die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, mit welcher Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Wasserdampf und die verschiedenen Oxyde des Stickstoffs bei verschiedenen Temperaturen aufeinander reagieren. Die Hauptschwierigkeit für die Ausführung dieses Gedankens liegt darin, daß man die Gase, nachdem die Oxyde des Stickstoffs beigemischt sind, mit keinerlei Flüssigkeit und auch nicht mit Quecksilber zusammenbringen darf, weil wir keine Flüssigkeit kennen, die unter den in Frage kommenden Umständen nicht mit in Reaktion tritt. Der Verlauf der Reaktion konnte daher nur in einem Apparat studiert werden, der ganz aus Glas war. Die Änderung der Gasvolumen wurde in einem Apparat von konstantem Volumen durch die Änderung des Druckes gemessen. Verbindet man dabei nur das Manometer mit dem Reaktionsraum durch ein langes enges Glasrohr, so kann man leicht vermeiden, daß die Gase auf das Quecksilber des Manometers wirken.

Fig. 3 zeigt die Anordnung des verwendeten Apparates.



In einer großen abgesprengten, umgekehrten Glasflasche A, welche als Wasserbad zur Innehaltung der gewünschten Temperaturen dient, sind zwei mit Quecksilber gefüllte Gasbüretten B und C eingesetzt, die durch lange Gummischläuche mit den Niveaugugeln D und E verbunden sind. Als Reaktionsraum dient ein pipettenförmiges Glasgefäß F, welches durch eine lange, nicht zu enge Glascapillare mit dem Quecksilbermanometer G verbunden ist und durch einen Glashahn  $\alpha$  abgeschlossen werden kann. Dieser Reaktionsraum kann nach Bedürfnis mittels gebogener Glascapillaren mit den Meßbüretten und mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden werden. Die Glasflasche A ist mit Wasser gefüllt und kann mit der elektrischen

<sup>3)</sup> Angew. Chem. 23, 1707 (1910).

schen Widerstandsheizung  $H$  beliebig angewärmt werden. Die Widerstandsheizung besteht aus zwei Heizkörpern, von denen nur der eine in der Zeichnung angegeben ist. In einem weitem Probierröhr steckt eine Glasröhre, auf die

reichen und durch Regulierung der Widerstandsheizung genau einzuhalten.

Die Stickoxyde wurden bei den Versuchen stets zuletzt in den Reaktionsraum gebracht; sie wurden in der Weise gemessen, daß man sie aus einem Vorratskolben, der genau wie  $J$  eingerichtet war und dieselben mit Stickstoff gemischt unter Überdruck enthielt, in den Reaktionsraum einströmen ließ und den Druck dieses Vorratskolbens vor und nach der Entnahme maß.

Die Versuche wurden dann in der Weise ausgeführt, daß man nach dem Zulassen der nitrosen Gase 30 Minuten lang regelmäßige Beobachtungen am Manometer  $G$  machte. Nach Beendigung der Versuche wurde das Reaktionsgefäß abgenommen, die untere Spitze abgebrochen und dann mit Wasser ausgespült und ganz sorgfältig getrocknet; nach dem Zuschmelzen war das Gefäß dann zum neuen Versuch fertig, es wurde dann mit dem Manometer  $G$  verbunden und mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Tafel I zeigt den Verlauf der Reaktionen, die sich bei verschiedenen Gehalten an  $N_2O_3$  (dissoziiert in  $NO_2$  und  $NO$ ) und  $N_2O_4$  abspielen. Die Kurven lehren, daß  $N_2O_4$  viel

ein Nickelindraht aufgewickelt ist, der mit der Lichtleitung des Laboratoriums verbunden werden kann, und dessen Länge so gewählt ist, daß er, wenn kein Widerstand vorgeschaltet ist, nicht zum Glühen kommt. Alle Röhren, durch welche mit Wasserdampf gemischte Gase geleitet werden sollen, sind ebenfalls mit Nickelindraht umwickelt, dessen Länge so gewählt wurde, daß die Röhren sich auf etwa  $150^\circ$  erhitzen. Die bei den Reaktionen zu verwendenden Wassermengen wurden in der Weise gemessen, daß man aus einer großen Glaskugel  $J$ , in welcher sich Luft unter Überdruck befand, Luft durch den Kugelapparat  $K$  strömen ließ. Der Kugelapparat enthielt in seinem unteren Teil etwas Wasser; durch Einstellen dieses Apparates in Wasser von bestimmter Temperatur konnte dann die Luft entsprechend der Tension des Wasserdampfes mit beliebigen Mengen Wasser beladen werden. Mittels zweier Druckmessungen des Gasinhaltes der Kugel  $J$  bestimmte man die verwendete Menge Luft. Beim Durchströmen der Luft durch den Kugelapparat sättigte sich dieselbe mit Wasserdampf, entsprechend der Temperatur, so daß dann leicht berechnet werden konnte, welche Mengen von Wasserdampf in den Reaktionsraum gelangten. Die schweflige Säure wurde einer Druckflasche  $L$  mit flüssigem  $SO_2$  entnommen, in den Gasbüretten gemessen und dann in den Reaktionsraum übergeführt. Um zu vermeiden, daß beim Öffnen des Ventils der Vorratsflasche  $L$  die Apparatur zerstört

langsamer reagiert als  $N_2O_3$ , so daß hierdurch der Beweis erbracht wird, daß von einem einfachen Oxydationsvorgang bei dem Schwefelsäurebildungsprozeß in den Kammern nicht die Rede sein kann, daß man daher mit Recht annimmt, daß sich entsprechend den Theorien von Lunge, Baschig und anderen Forschern Zwischenkörper bilden.

Tafel 2 zeigt den Einfluß, den eine geringe Vermehrung des Wasserdampfes auf die Reaktion hat; bei im übrigen annähernd gleicher Zusammensetzung der Gase bei einer Temperatur von  $70^\circ$ .

Tafel 3 zeigt den Einfluß der Temperatur und der Wassermenge auf die Bildung der Schwefelsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine um so größere, je höher die Temperatur und je höher der Wassergehalt.

Tafel 4 zeigt den Einfluß der Temperatur bei gleicher Zusammensetzung der Gase. Das Gasgemisch bestand aus annähernd 0,71 ccm Luft (nach dem Evakuieren im Reaktionsgefäß geblieben), 9,67 ccm  $SO_2$ , 27,32 ccm  $H_2O$ , 60,29 ccm Luft und 10,39 ccm  $NO$ .

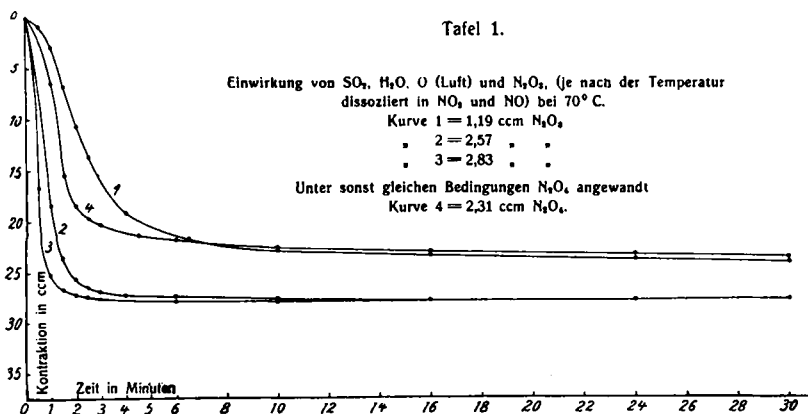
Ganz gleiche Gasmischungen herzustellen, gelang nicht, da die Abmessungen sehr große technische Schwierigkeiten bieten.

Die Versuche lehrten jedoch unzweideutig, daß eine Temperatur von  $70^\circ$  die günstigste für den Verlauf der Schwefelsäurebildungsreaktion ist.

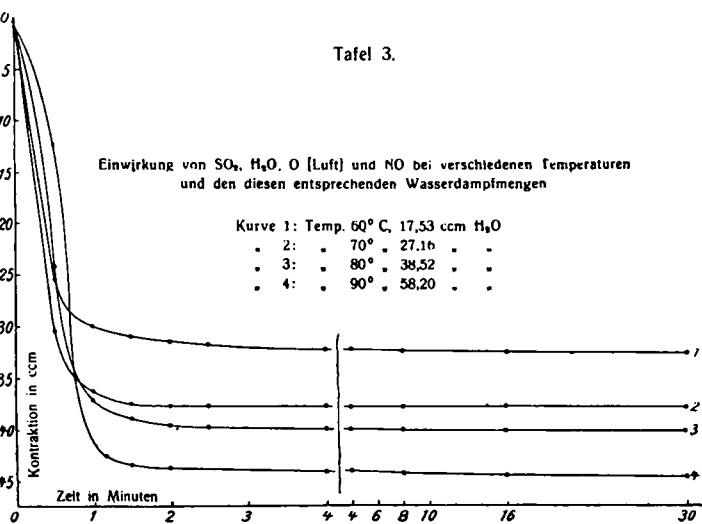
Die Einzelheiten der Versuche sind in der Dissertation von Hering vollständig gegeben.

Tafel 5 zeigt den Einfluß, den verschiedene Mengen

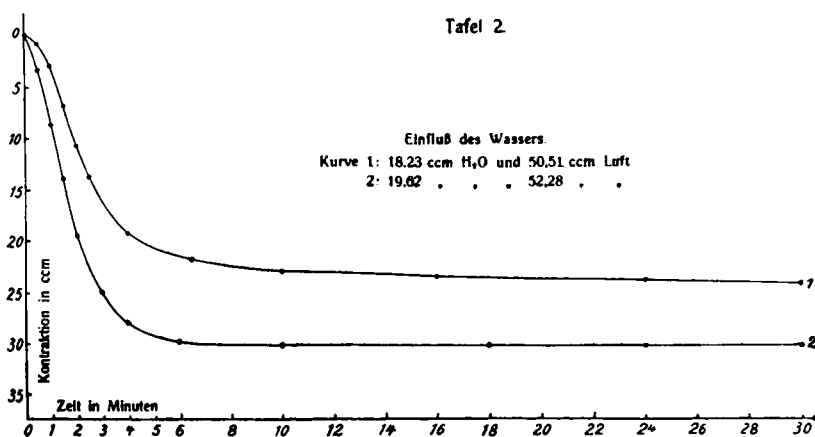
Tafel 1.



Tafel 3.



Tafel 2.



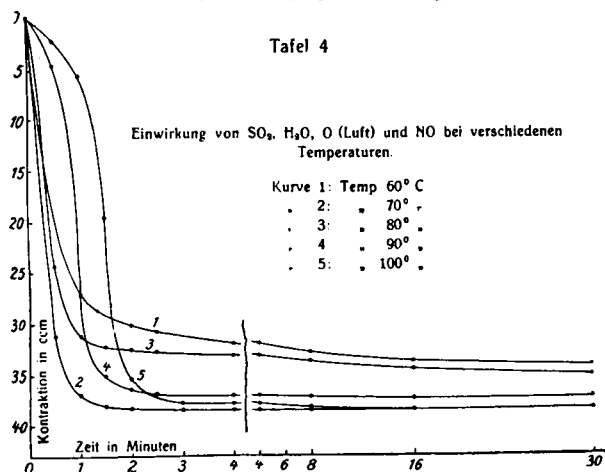
werden könnte, war stets zwischen die Bürette ein Sicherheitsrohr  $M$  gesetzt, welches in einen Standzylinder mündete, in dem sich etwas Quecksilber befand; ein etwaiger Überschuß an schwefliger Säure entwich dann unschädlich durch diese Sicherheitseinrichtung.

Durch Einblasen von etwas Luft wurde bei den Versuchen dafür gesorgt, daß das Wasser in der Flasche  $A$  gut durchgemischt war. Die Flasche  $A$  war mit Filz umgeben, der entsprechende Ausschnitte für die Ablesungen von den Büretten und dem Thermometer  $N$  hatte; es war so leicht möglich, die gewünschten Temperaturen zu er-

von NO auf den Verlauf der Reaktion in der Schwefelsäurekammer haben. Es zeigt sich, daß die Reaktion um so schneller verläuft, je größere Mengen von nitrosen Gasen angewendet werden. Bei den Versuchen wurden die nitrosen Gase nur als Stickoxyd angewendet, weil dasselbe mit Leichtigkeit über Quecksilber gemessen werden kann.

Die Versuche lehrten:

1. Daß die Bildung von Schwefelsäure etwas schneller unter Anwendung von  $N_2O_3$  vor sich geht, als bei An-



wendung von  $N_2O_4$ , wodurch die Richtigkeit der Theorien, die einen Zwischenkörper annehmen (Lunge und Raschig), gestützt wird.

2. Daß die Bildung um so leichter vor sich geht, je mehr Wasser da ist.

3. Daß bei Anwendung außerordentlich hoch konz. nitroser Gase 70° die geeignetste Temperatur ist.

4. Daß die Bildung von Schwefelsäure um so schneller vor sich geht, je mehr nitrose Gase da sind.

5. Daß die nitrosen Gase möglichst gut zu verteilen sind.

Um ein Urteil darüber zu erhalten, ob Stickoxyd bei einem sehr großen Überschuß an schwefliger Säure und Wasser bei höherer Temperatur bis zu Stickstoff reduziert werden kann, hat der Verfasser in einem Glasgefäß 240 ccm  $SO_2$ , 15,9 ccm NO und 10 ccm Wasser 24 Stunden lang bei etwa 73° aufeinander wirken lassen. Es wurde dabei beinahe alles Stickoxydgas zu Stickoxydulgas reduziert und höchstens sind sehr kleine Mengen von Stickstoff gebildet.

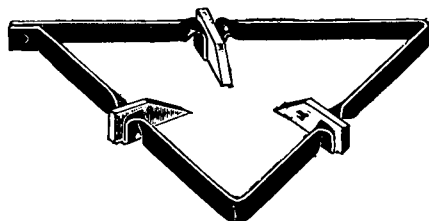
[A. 50.]

## Neues Dreieck zum Glühen von kleinen Schmelztiegeln im Laboratorium.

D. R. G. M. 593 892.

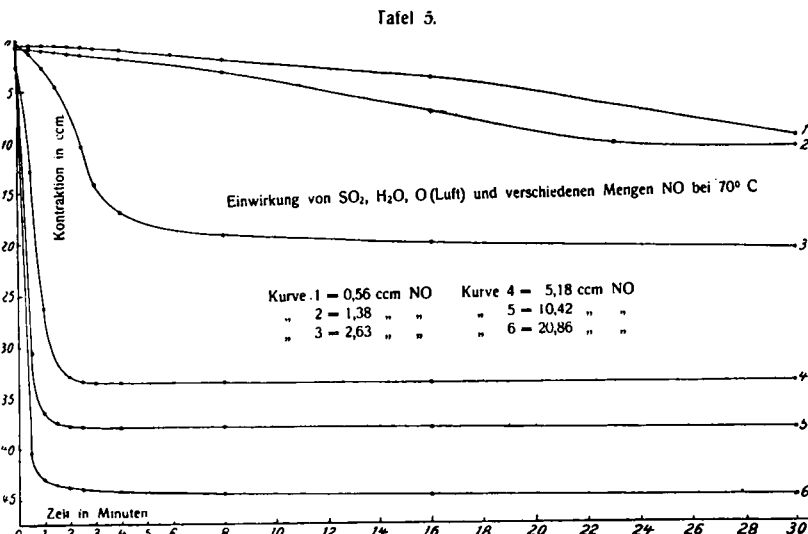
(Eingeg. 12./3. 1914.)

Die bisher im Handel befindlichen Dreiecke, welche im Laboratorium zum Einsetzen von Tiegeln während des Glühprozesses dienen, bestehen in der Regel aus in Dreieckform zusammengeflochtenen Eisen- oder Nickeldrähten, welche mit Ton- oder Porzellanröhren bekleidet sind. Da diese Röhren beim Glühen direkt im Bereich der Gebläse-



flamme liegen und infolgedessen selbst stark ins Glühen kommen, verbrennt der Draht nach kurzer Zeit, und die Porzellanröhren zerspringen, so daß das Dreieck unbrauchbar wird.

Das neue Dreieck besitzt diese Übelstände nicht. Es besteht aus einem zusammengeieteten Band von verzinktem Eisen oder Nickelin, welches mit der schmalen Schnittseite auf seiner Unterlage aufliegt. — Durch diese Art der Auflage ist eine große Stabilität bei selbst geringer Wandstärke des Bleches gesichert. Jede der drei Seiten des Drei-



ecks ist in der Mitte so gebogen, daß sie ein an einem Ende spitz zulaufendes Steinchen aus Tonmasse aufnehmen kann. Diese Steinchen dienen als Auflage für die zu glühenden Tiegel. Die Biegung des Metallbandes, in welche die Steinchen eingeklemmt sind, ist nun so eigenartig, daß sie sich durch Druck einer Hand auf je zwei Enden des Dreiecks öffnet, und dann die Steine in ihrer Lage verschoben werden können. Das Dreieck ist also für große und kleine Tiegel ohne weiteres verwendbar. Das Metallband selbst liegt ganz außerhalb der Gebläseflamme und ist infolgedessen unbegrenzt haltbar. Der Tiegel steht beim Glühen ganz frei, so daß ein schnelleres und gründlicheres Durchglühen des Inhaltes wie bei den bisherigen Konstruktionen gewährleistet ist. — Der Ersatz der Steinchen kann jederzeit sofort und mit den geringsten Kosten bewerkstelligt werden.

Das Dreieck wird von der Firma J. H. Büchler, Breslau I, Altbüßerstraße, in Handel gebracht.

[A. 45.]

## Bieten holzgefütterte Rohre Schutz gegen Wärme- und Kälteverluste?

Von M. GRÜNZWEIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 28./3. 1914.)

Bei Besprechung der Verwendungsmöglichkeiten von Crotozinoröhren in Nr. 24 (Angew. Chem. 27, I, 182 [1914]) empfiehlt H. Winkelmann ihre Benutzung für die Förderung von gegen Kälte- und Wärmeverlusten zu schützenden Flüssigkeiten mit der Begründung, daß „derartige Rohrleitungen in der Regel keiner besonderen Isolierung (durch Korkschalen usw. wie bisher) bedürften, da das Holzfutter hierfür vollkommen genüge.“ Offenbar ist dieses günstige Urteil des Verfassers auf rein gefühlsmäßigem Wege zustande gekommen, denn es erweist sich bei der rechnerischen Nachprüfung an Hand der bisher ermittelten experimentellen Daten als ein Trugschluß. Berechnet man nämlich mit Hilfe des bekannten Wärmeleitungskoeffizienten von Holz die durch Crotozinoröhre transmittierbaren Wärmemengen und vergleicht sie mit dem ebenfalls bekannten Wärmeverlust des futterlosen nackten Eisenrohres von gleicher lichter Weite, so ergibt sich das überraschende Resultat, daß die Calorienzahl, welche das Holzfutter durch Leitung zu befördern vermag, größer ist, als der tatsächliche Wärmeverlust des ungefütteten, nackten Eisenrohres, somit