

in Bezug auf seine nächste Nachbarschaft sich in völlig gleichen Bedingungen befindet, so muss diese leichtere Oxydirbarkeit des Benzyls dem Einfluss des Benzolrestes zugeschrieben werden.

Gelegentlich dieser Versuche habe ich das Chlorid der Phenyl-essigsäure mit Zinkäthyl mehrere Tage zusammengestellt, in der Hoffnung so den ersten Repräsentanten einer neuen Gruppe tertiärer Alkohole zu erhalten, das Diäthyl-benzyl-carbinol. Die Reaction scheint in der That in dieser Richtung zu verlaufen, aber das Produkt konnte bis jetzt nicht rein erhalten werden. Ich beabsichtige auf diese Versuche sowohl mit Zinkäthyl, als auch mit Zinkmethyl zurückzukommen.

133. R. Hasenclever: Ueber Concentration von Schwefelsäure.
(Eingegangen am 10. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bekanntlich wird die in den Bleikammern dargestellte Schwefelsäure bis zu einem specifischen Gewichte von 1,7 oder 60° Baumé in Apparaten aus Blei concentrirt und erst die 60° Säure auf 66° B. (spec. Gew. = 1,835) in Gefässen aus Platin oder Glas weiter eingedampft.

Die sämmtlichen zur Concentration auf 60° B. angewandten Apparate von Blei sind mehr oder weniger der Zerstörung unterworfen und es ist von grosser Wichtigkeit, das Verhalten des Bleies in Berührung mit Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Versuche, welche wir vor einigen Jahren im Laboratorium der chemischen Fabrik Rhenania anstellten, ergaben, dass, als man reine Schwefelsäure in Berührung mit einem doppelt raffinirten Blei eindampfte, bei einer Temperatur von 165° C. schwefelige Säure entwich, bei 178° C. und einer Concentration der Säure auf 57° B. deutlich der Geruch von Schwefel-Wasserstoff zu erkennen war, bei 180° C. und einer Concentration der Säure auf 58° B. starke Zersetzung der Säure unter Aufschäumen und Abscheidung von Schwefel eintrat.

Dieselben Erscheinungen haben andere Fabrikanten und auch ich im Grossen beobachtet. Durch Ueberhitzung der Schwefelsäure trat so bedeutende Gas-Entwicklung ein, dass der ganze Inhalt der Pfannen heftig aufwallte, durch gegenseitige Zersetzung von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff Schwefel ausgeschieden und bei arsenhaltiger Säure gelbe Flocken von Schwefelarsenik gefällt wurden. Man ist vielfach geneigt gewesen, den Grund dieser Erscheinungen in Verunreinigungen des Bleies zu suchen. Sowohl in den chemischen Fabriken wurde das Blei auf fremde Metalle geprüft, als auch die Blei-Liefe-

konnten, veranlasst durch Reclamationen ihrer Abnehmer über schlechte Haltbarkeit der Pfannen, vielfach Analysen machen liessen. In den mir bekannten Fällen wurden nur sehr unbedeutende Verunreinigungen des Bleies nachgewiesen. Durch genaue Controlle der Concentration mit Thermometer konnten wir bisher mit der Haltbarkeit der Apparate zufrieden sein, bis wir vor einigen Wochen in einer Eindampfpfanne eine lebhaft entwickelte Gasblasen in der Schwefelsäure schon bei 135° C. beobachteten. Das Gas bestand aus Wasserstoff, ohne dass im Blei wesentliche Beimengungen nachgewiesen werden konnten.

Da mir bekannt war, dass die Klagen über schlechte Haltbarkeit der Bleipfannen häufig vorkommen, seitdem die meisten Bleihütten ihr Werkblei mit Zink entsilbern, so vermuthete ich, dass ein reines, weiches Blei, wie es nach der neuen Methode producirt wird, dem Angriff der Säure weniger widerstehen möchte.

Ich verschaffte mir eine Probe Mechanischer Blei von folgender Zusammensetzung:

99,9941	pCt. Blei,
0,0006	- Silber,
0,0008	- Kupfer,
0,0040	- Antimon,
0,0005	- Eisen.

Dieses Blei wurde mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. im Kolben erwärmt. Schon bei 40° C. bemerkte man kleine Gasblasen vom Blei aus aufsteigen. Bei 80° C. trat schon eine ganz deutliche, wenn auch nicht sehr starke Gasentwicklung ein, welche sich mit zunehmender Temperatur bedeutend steigerte. Die entweichenden Gase bestanden aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Dasselbe Blei wurde eingeschmolzen, mit etwas Antimon versetzt und nach dem Erkalten eine Probe dieser Bleisorte wieder mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. erwärmt. Erst bei 85° C. fing eine kaum sichtbare Gasentwicklung an, welche sich auch bei 100° C. nur bei genauer Beobachtung erkennen liess, bei 140° fing die Entwicklung an stärker zu werden und bestanden die Gase ebenfalls aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Nach wiederholten Versuchen scheint es mir daher unzweifelhaft, dass reines, weiches Blei der heissen Schwefelsäure nicht so gut widersteht, als die weniger reinen, härteren Bleisorten, was für die Praxis gewiss sehr beachtenswerth ist und auch zu weiteren Versuchen Veranlassung sein dürfte.

Was nun die in den Schwefelsäure-Fabriken gebräuchlichsten Apparate zur Concentration der Kammerensäure betrifft, so sind diese:

- 1) Eindampfpfannen aus Blei, welche auf gusseisernen Platten stehen mit directer Feuerung unter den Platten.

- 2) Mit oberschlägigem Feuer betriebene Bleipfannen (deren Ränder doppelte Wandungen haben und mit Wasser gekühlt werden, um das Abschmelzen des Bleies zu verhüten).
- 3) Concentrationen mit gespanntem Wasserdampf.
- 4) Concentrationen durch heisse schwefelige Säure.

Bei dem zuerst angeführten Concentrations-Apparat in offenen Pfannen mit directem Feuer ist es zweckmässig, die Eindampfung durch Thermometer zu controliren, da bei zu hohen Temperaturen das Blei leicht zerstört wird. Wenn der Arbeiter, welcher die Eindampfung besorgt, gut aufpasst, so können die Pfannen lange aushalten und besteht diese am meisten eingeführte Methode der Concentration in offenen Pfannen allerdings nur aus einem einfachen Apparate, jedoch, was die Reparaturen, den Kohlenverbrauch und den Säureverlust betrifft, ist er gerade nicht sehr empfehlenswerth.

Der Abdampföfen, in welchem die Flamme die Oberfläche der Säure direct bestreicht, fand sich früher vielfach in England und wurde in Deutschland wohl zuerst in Lüneburg eingeführt. Die Öfen halten Jahre lang ohne Reparatur, brauchen wenig Brennmaterial zur Concentration, haben aber den Uebelstand, dass sehr leicht Ueberhitzung der Säure stattfindet und mit den Feuerungsgasen beträchtliche Quantitäten Schwefelsäure entweichen können. Aus diesem Grunde wurden diese Abdampföfen an vielen Orten, wo sie eingeführt waren, wieder ausser Betrieb gesetzt.

Die erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampf zu concentriren, rührt von Carlier her, dem Dirigenten der chemischen Fabrik von F. Curtius in Duisburg. Nach verschiedenen Versuchen in der dortigen Schwefelsäure-Fabrik wird jetzt die Eindampfung in mit Blei ausgekleideten Holzkasten vorgenommen, welche eine Länge und Breite von 4^m haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 45^m Länge, 0,03^m lichte Weite und 0,007^m Wandstärke, durch welche Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Condensations-Wasser aus den Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide, und ist der Behälter in der Mitte 0,60^m und an den Seiten 0,30^m hoch. Die beiden Enden jeder Rohrleitung stehen durch Hähne mit einem Dampfkessel in Verbindung, welcher tiefer liegt, als die Concentrationskasten, und geht die Dampfleitung vom Dorn des Kessels ab während die Ausgangsröhren des Dampfes aus dem Concentrationskasten zum Dampfraum des Kessels geneigt liegen und ein Zurückfließen des condensirten Wassers in den Kessel gestatten. Der Betrieb ist ein intermittirender. Der Concentrationskasten wird mit Kammerensäure von 1,5 specifisch Gewicht gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das spec. Gewicht auf 1,7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt in einen mit Blei ausgekleideten Holz-

kasten entleert. In diesem Säure-Reservoir befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammerensäure passiren muss, bevor sie in die Concentration gelangt, und wird also bei jeder neuen Füllung des Verdampfungsapparates die zufließende zu concentrirende Säure durch die heisse concentrirte Flüssigkeit vorgewärmt. In einem Apparate von der angegebenen Grösse werden pro 24 Stunden 5000 K.-Gr. Säure bis zu 60° B. eingedampft. Die Dampfspannung im Kessel beträgt 3 Atmosphären Ueberdruck und der Kohlenverbrauch auf 60° B. Schwefelsäure stellt sich auf 9 pCt. Es braucht nur in dem Masse dem Kessel Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flantschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über den Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei etwaigem Platzen der Dampfrohren zu verhüten, dass durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure Jemand zu Schaden kommt.

Ich verdanke die Mittheilung dieses interessanten Concentrations-Verfahrens dem Hrn. Friedr. Curtius.

Es verflüchtet sich wegen der niedrigen Temperatur bei der Dampf-Concentration keine Schwefelsäure und hat das Verfahren noch den grossen Vortheil der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauchs und geringen Arbeitslohnes. In Deutschland ist diese Dampf-Concentration jetzt schon oft eingeführt.

Die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zur Eindampfung von Schwefelsäure benutzt. Entweder stellt man Bleipfannen auf, oder hinter die Kiesbrennar, oder man leitet die schwefelige Säure aus den Öfen in einen mit Steinen ausgesetzten Bleithurm. Die Anlage von Pfannen auf den Öfen hat den Uebelstand, dass, wenn die Pfannen undicht werden, die auslaufende Säure den Ofen ruiniert, und ist es in der That schon vorgekommen, dass bei derartiger Construction bereits nach einem Jahre die Schwefelsäure-Fabrikation arretirt und der Kiesofen ganz neu gebaut werden musste. Richtiger ist es schon, die Pfannen hinter den Ofen zu setzen und gleich einen zweiten Canal anzubringen, welcher den Ofen mit der Kammer in Verbindung bringt und für den Fall, dass Reparaturen an den Pfannen eintreten, die Schwefelsäure-Fabrikation fortbetrieben werden kann. Eine bessere Verwerthung der heissen schwefeligen Säure zur Concentration findet im Glover'schen Thurme statt, welche in England sehr gebräuchlich ist und im Dingler'schen Journale, zweites Augustheft 1871, von Lunge ausführlich beschrieben wurde. Durch die directe Einwirkung der heissen Ofen-Gase auf die Schwefelsäure ist eine starke Verdampfung möglich, die schwefeligen Dämpfe gelangen abgekühlt in die Kammer, die im Thurme verdampfte Schwefelsäure wird in der Kammer aufgefangen und, da der gleichzeitig entweichende Wasserdampf auch in die Bleikammer gelangt, so wird auch an Wasserdampf gespart. Die Säure aus diesen Concen-

trationsthürmen ist nicht frei von schwefeliger Säure und mag dies für manche Verwendung beachtenswerth sein. In einem Litre concentrirter Schwefelsäure aus dem Glover'schen Thurme fand ich 0,7 Gr. SO^2 . Es ist ferner zu berücksichtigen, dass bei Anwendung des Glover'schen Systems keine genügenden Vorkehrungen zum Auffangen des Flugstaubes angebracht werden können, weil die Gase auf ihrem Wege durch dieselben zu sehr abgekühlt werden würden. So gelangt Flugstaub in die Säure und macht dieselbe eisenhaltig. Zur Fabrikation von gewöhnlichem Sulfat, das auf Soda weiter verarbeitet werden soll, zur Darstellung von Superphosphaten und vielen andern Fabrikaten ist eine solche Säure immer tauglich, weniger aber zur Bereitung von Säure von 66° B., oder zu Sulfat für die Fabrikation von weissem Glase.

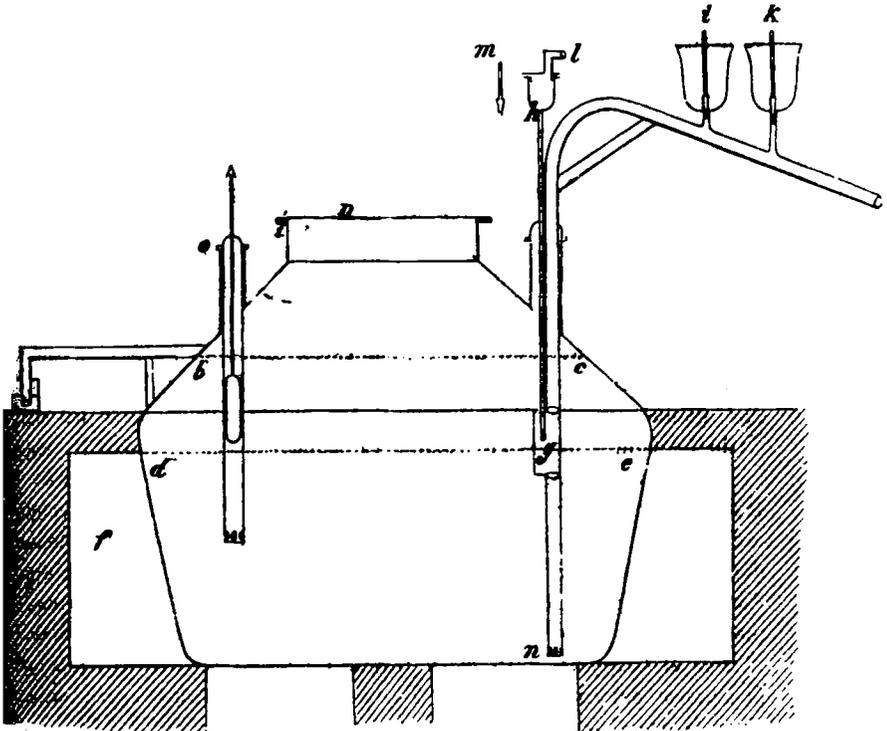
Nachdem ich die Glover'schen Thürme in England in Betrieb gesehen, wurde auf meine Veranlassung in der chemischen Fabrik zu Hautmont ein Concentrations-Thurm angelegt, in welchem man mit der verlorenen Hitze eines Platten-Ofens nach Hasenclever und Helbig, wie er von mir in Dingler's Journal, 2. Februar-Heft 1871, beschrieben worden ist, Schwefelsäure concentrirt. Die Anlage functionirt seit Ende vorigen Jahres und giebt sehr befriedigende Resultate. Der Eisengehalt der Säure ist nicht höher (0,05 pCt. Fe), als derjenige aus den englischen Concentrations-Thürmen, und dürfte es von Interesse sein, dass eine Combination vom Glover'schen Thurme mit unseren Platten-Oefen sich gut bewährt.

Die Eindampfung der Kammersäure und gleichzeitige Denitrification der Schwefelsäure aus den Gay-Lussac'schen Apparaten im Glover-Thurme scheint auch sehr gut bewerkstelligt werden zu können, jedoch habe ich darüber noch keine genügende Erfahrung.

Was die Concentration der 60grädigen Säure auf einen Gehalt von 66° B. betrifft, so hat man die Eindampfung in Glas fast ganz aufgegeben und findet dieselbe meist in Platin-Apparaten statt. Der Preis dieser Apparate betrug vor 15 Jahren 1200 Frs. pro K.-Gr. Platin und ist jetzt auf circa 750 Frs. pro K.-Gr. gesunken, Die Construction der Platin-Kessel ist wohl allgemein bekannt und möchte ich hier nur eine neue Heber-Vorrichtung beschreiben, welche ich vor zwei Jahren nach meiner Angabe von den HH. Demoutis & Quenessen in Paris anfertigen liess, von genannter Firma auch für andere Fabriken ausgeführt wurde und sich sehr gut bewährt. Die Construction des Hebers ist in Figur ersichtlich und hat den Zweck, den Säurestand im Apparate nie unter ein bestimmtes Niveau sinken zu lassen.

Diese Vorrichtung wäre unnöthig, wenn der Arbeiter, welcher den Apparat bedient, sich genau nach dem Stande des Schwimmers

bleiben würde. Dies geschieht indessen in der Praxis nicht immer und es kommt vor, dass durch den Hahn mehr Säure abgezogen wird, als dem Kessel zufließt und der Säurestand im Apparate unter die Linie *d e* herabsinkt. Die Feuerungs-Züge *f* berühren alsdann das Platinblech, ohne dass dasselbe von Innen mit Flüssigkeit in Berührung wäre, das Blech wird geglüht, wirft sich um und bekommt, wenn sich solche Fälle durch Unachtsamkeit der Arbeiter wiederholen,



$\frac{1}{11}$, der natürlichen GröÙe.

Risse. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ist an dem Heber ein Röhrchen *g h* angebracht, dessen untere Oeffnung bis zu dem niedrigsten Säurestand reicht, welcher im Apparate zulässig ist. Steht die Flüssigkeit im Apparate oberhalb *d e*, so ist die Oeffnung *g* bedeckt und der Heber functionirt in gewöhnlicher Weise, indem er die stark concentrirte Säure vom Boden des Apparates abzieht. Sinkt der Säurestand aber unter *d e*, so saugt der Heber bei *g* Luft und läuft ab. Auf diese Weise ist es vermieden, dass der Apparat so leer wird, dass das Platinblech glühend werden kann, und der Arbeiter hat, um den Betrieb fortzusetzen, den Heber durch die Trichter *i* oder *k*

wieder zu füllen. Soll ausnahmsweise der ganze Apparat entleert und zur Reinigung der Feuerzüge aus dem Mauerwerk herausgenommen werden, so entfernt man den Deckel l , setzt den Stöpsel m bei h ein und kann dann die Säure aus dem Kessel bis zum Punkte n ganz abhebern. Füllt der Arbeiter durch Unachtsamkeit anhaltend mehr in den Apparat ein, als der Heber abzieht, so würde der Kessel bei o und p überfließen. Durch einen Ueberlauf q kann man dies in einfacher Weise vermeiden und durch die beiden beschriebenen Vorrichtungen automatisch den Säurestand im Platin-Apparat zwischen denjenigen Grenzen halten, welche zu einem geregelten Betriebe erforderlich sind.

134. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Säuren des Stickstoffs.

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In diesen Berichten V, 181 habe ich die Ungültigkeit der von Hrn. Berthelot in verschiedenen Abhandlungen über die Bildungswärme der Azotate und anderer Stickstoff enthaltender Körper dargelegt. In den *Compt. rendus* 74, 1045 sucht Hr. Berthelot die von mir gemachten thermochemischen Bestimmungen, worauf ich mein Urtheil gestützt habe, zweifelhaft zu machen.

Bekanntlich habe ich die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung des Stickoxyds in eine wässerige Lösung von Untersalpetersäure auf die Art bestimmt, dass ich erst die Wärme bei der Verbindung des Stickoxyds mit Sauerstoff ($N^2 O^2$, O^2) und dann die der Absorption der gasigen Untersalpetersäure in Wasser begleitende Wärme gemessen habe. Nun sagt Hr. Berthelot: „*La réaction entre le bioxyde d'azote et l'oxygène, quels qu'en fussent les produits, était-elle totale dans le premier calorimètre de Mr. Thomsen, ou ne s'est-elle pas achevée dans le deuxième en présence de l'eau?*“

Es ist aber erstens für die Berechnung der Reaction ($N^2 O^2$, O^2 , Aq.) ganz gleichgültig, ob die Reaction ($N^2 O^2$, O^2) vollständig ist oder nicht, wenn nur die Flüssigkeit des zweiten Calorimeters die Zusammensetzung $N^2 O^4$ Aq wird, was durch die nach jedem Versuche ausgeführte Analyse bestätigt worden ist. Es ist ja



und die Summe der rechten Seite der Gleichung wird immer dieselbe sein, denn was an der ersten Grösse fehlt, wird sich in der zweiten wiederfinden; nach den von mir bestimmten Zahlen wird deshalb

$$(N^2 O^2, O^2, Aq) = 54641^{\circ},$$