

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295950

Die
Praxis und Betriebskontrolle
der
Schwefelsäure-Fabrikation

für den
Chemiker, Meister, Hammerführer etc.

von
Dr. S. Mierzinski.

Mit 19 Abbildungen.

Wien und Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.

1. Bd. Gustav Glaser de Gew. Die dynamo-elektrischen Maschinen. Mit 99 Abbild. 6. Aufl. Verh. von Dr. F. Auerbach. 19 Bog. 8. Geh. — 2. Bd. Eduard Javing. Die elektrische Kraftübertragung u. ihre Anwendung in der Praxis. Mit 45 Abb. 3. Aufl. 16 Bg. 8. Geh. — 3. Bd. Dr. Alfred von Urbanitzky, Das elektrische Licht und die hierzu angewendeten Lampen, Koken und Beleuchtungsörter. Mit 103 Abb. 4. Aufl. 16 Bg. 8. Geh. — 4. Bd. W. B. Sand. Die galvanischen Batterien, Accumulatoren u. Ebermosäulen. Mit 85 Abb. 4. Aufl. 21 Bg. 8. Geh. — 5. Bd. J. Sack, Die Verteiler-Telegraphie der Gegenwart mit bes. Berücksichtigung der Praxis. Mit 101 Abbild. 20 Bog. 8. Geh. — 6. Bd. Theodor Schwärze, Telephon, Mikrophon und Radiophon. Mit 119 Abb. 3. Aufl. 16 Bg. 8. Geh. — 7. Bd. Eduard Javing, Die Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinelektrolytgewinnung. Mit 46 Abb. 2. Aufl. 18 Bg. 8. Geh. — 8. Bd. Arthur Wilke, Die elektr. Meß- und Präzisions-Instrumente. Ein Leitfaden der elektr. Meßkunde. Mit 59 Abb. 2. Aufl. 17 Bg. 8. Geh. — 9. Bd. W. B. Sand, Die Grundlehren der Elektrizität mit bes. Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Mit 83 Abb. 3. Aufl. 19 Bg. 8. Geh. — 10. Bd. Prof. Dr. F. Zech, Elektr. Formelbuch. Mit e. Anh., enth. die elektr. Terminologie in deutscher, französischer u. engl. Spr. Mit 15 Abb. 15 Bg. 8. Geh. — 11. Bd. (zugleich Ergänzung des 3. Bandes). Dr. Alfred von Urbanitzky, Die elektr. Beleuchtungsanlagen. Mit 113 Abb. 3. Aufl. 16 Bg. 8. Geh. — 12. Bd. S. Koblitzky, Die elektr. Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen. Mit 130 Abb. 21 Bg. 8. Geh. — 13. Bd. Dr. A. Lobler, Die elektr. Uhren u. die elektr. Feuerwehr-Telegraphie. Mit 88 Abb. 14 Bg. 8. Geh. — 14. Bd. D. Cantner, Die Haus- u. Hoteltelegraphie. Mit 104 Abb. 2. Aufl. 15 Bg. 8. Geh. — 15. Bd. Friedrich Baechter, Die Anwendung der Elektrizität für militärische Zwecke. Mit 66 Abb. 2. Aufl. 15 Bg. 8. Geh. — 16. Bd. J. Zacharias, Die elektr. Leitungen u. ihre Anlage f. alle Zwecke der Praxis. 2. Aufl. Mit 89 Abb. 17 Bg. 8. Geh. — 17. Bd. F. Krämer, Die elektr. Eisenbahn bezügl. ihres Baues u. Betriebes. Mit 105 Abb. und 2 Taf. 18 Bg. 8. Geh. — 18. Bd. Dr. Rudolf Lewandowski, Die Elektrotechnik in der prakt. Selbstunde. Mit 95 Abb. 25 Bg. 8. Geh. — 19. Bd. Prof. R. W. Jenger, Die Spannungs-Elektrizität, ihre Geseze, Wirkungen und techn. Anwendungen. Mit 86 Abb. 17 Bog. 8. Geh. — 20. Bd. Gustav May, Die Weltliteratur der Elektrizität und des Magnetismus von 1860—1883, mit bes. Berücksichtigung der Elektrotechnik. Mit Sachregister von Dr. phil. D. Saller. 14 Bg. 8. Geh. — 21. Bd. Th. Schwärze, Die Motoren der elektr. Maschinen. Mit 133 Abb. 21 Bog. 8. Geh. — 22. Bd. Prof. Dr. J. G. Wallentin, Die Generator- u. Hochgesp. Elektrizität mit vorwieg. Berücksichtig. der Elektromaschinen im engeren Sinne. Mit 75 Abb. 18. Bg. 8. Geh. — 23. Bd. Dr. D. Luntzky, Das Potential und seine Anwendung zu der Erklärung der elektrischen Erscheinungen. Mit 108 Abb. 20 Bg. 8. Geh. — 24. Bd. J. Zacharias, Die Unterhaltung und Reparatur der elektr. Leitungen für alle Zwecke der Praxis. Mit 94 Abb. 16 Bg. 8. Geh. — 25. Band. A. E. Granfeld, Die Mehrfachtelegr. auf Einem Drahte. Mit bes. Rücksicht auf den Stand d. Gegenw. Mit 118 Abb. u. 5 Tab. 17 Bg. 8. Geh. — 26. Bd. Max Jüllig, Die Kabellegraphie. Mit 90 Abb. 17 Bg. 8. Geh. — 27. Bd. Etienne de Fodor, Das Glühlicht, sein Wesen u. seine Erfordernisse. Mit 119 Abb. 15 Bg. 8. Geh. — 28. Bd. Dr. Gustav Abrecht, Geschichte der Elektrizität mit Berücksichtig. ihrer Anwendungen. Mit 67 Abb. 22 Bg. 8. Geh. — 29. Bd. Dr. Alfred von Urbanitzky, Blitz- und Blitz-Schutzvorrichtungen. Mit 80 Abb. 17 Bg. 8. Geh. — 30. Bd. F. Schachtl, Die Galvanostegie, mit bes. Berücksichtig. der fabrikmäßigen Herstellung vieler Metallüberzüge auf Metallen mittelst d. galvan. Stromes. Mit 72 Abb. 15 Bg. 8. Geh. — 31. Bd. Dr. B. Wietlisbach, Die Technik des Fernsprechwesens. Mit 123 Abb. 18 Bog. 8. Geh. — 32. Bd. Dr. Hugo Krüll, Die elektro-technische Photometrie. Mit 50 Abb. 19 Bog. 8. Geh. — 33. Bd. August Neumann, Die Laboratorien der Elektro-Technik und deren neuere Hilfsapparate. Mit 52 Abbild. 16 Bog. 8. Geh. — 34. Bd. Dr. Alfred von Urbanitzky, Elektrizität und Magnetismus im Altertume. Mit 9 Abbild. 19 Bg. 8. Geh. — 35. Band. E. W. Seemann, Magnetismus und Hypnotismus. 2. Aufl. Mit 53 Abb. u. 19 Tafeln. 14 Bog. 8. Geh. — 36. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die Anwendung der Elektrizität bei registrierenden Apparaten. Mit 119 Abbild. 17 Bog. 8. Geh. — 37. Bd. Dr. Theodor Hoh, Elektrizität und Magnetismus als telemechanische Kräfte. 17 Bg. 8. Geh. — 38. Bd. Dr. F. Auerbach, Die Wirkungsgeseze der dynamo-elektrischen Maschinen. Mit 84 Abbild. 17 Bog. 8. Geh. — 39. Bd. Etienne de Fodor, Materialien für Kostenanschläge elektrischer Lichtanlagen. Mit 69 Abbild. 15 Bog. 8. Geh. — 40. Bd. Sabistans Fiedler, Die Zeittelegraphen und die elektrischen Uhren vom praktischen Standpunkte. Mit 85 Abbild. 14 Bog. 8. Geh. — 41. Bd. Etienne de Fodor, Die elektrischen Motor Glühlampe. Ihre Herstellung u. ihre Anwendung. Mit 138 Abbild. 14 Bog. 8. Geh. — 42. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die galvanischen Batterien, Accumulatoren und ihre Verwendung direkt auf Kohle. — 47 Bände. I. Bd. Die Organische Chemie. III. Bd. Organische Chemie und der Kraftstoff. Elektrometallurgie u. C. — 48. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die galvanischen Batterien und Accumulatoren. — 49. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die galvanischen Batterien und Accumulatoren. — 50. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die galvanischen Batterien und Accumulatoren. — 51. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die galvanischen Batterien und Accumulatoren. — 52. Bd. Dr. Ernst Gerland, Die galvanischen Batterien und Accumulatoren. — 53., 54., 55. u. 56. Bd. Die organische Elektrochemie. — 57. Bd. Elektrische Straßenbahnen. Von Johannes Zacharias. Geh. K 4.40 = R. 4.—. Gebdn. K 5.50 = R. 5.—

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295950

Die
Praxis und Betriebskontrolle
der
Schwefelsäure-Fabrikation

für den
Chemiker, Meister, Kammerführer etc.

Von
Dr. S. Mierzinski.

Mit 19 Abbildungen.



Wien und Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.
1904.

(Alle Rechte vorbehalten.)

I-301587

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

~~I 373~~

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Akc. Nr. 389949

Vorwort.

Der Inhalt des vorliegenden Buches ist in zwei Abschnitte geteilt; der erste behandelt die »Praxis des Betriebes der Schwefelsäure-Fabrikation«, der zweite die »Chemische Kontrolle des Betriebes«.

Über den in diesen Abschnitten behandelnden Gegenstand besitzen wir sehr gediegene Publikationen, so von Bode, Hurter, Smith, Weber, Jurisch, Lunge und anderen, welche diesen Gegenstand zu wissenschaftlich, theoretisch, behandeln, oder aber, wie das klassische Werk von Lunge, so umfangreich (und auch so teuer) sind, daß sie nicht jedermann zugänglich und jüngere Berufsgenossen in demselben nur schwer die Theorie von der Praxis zu trennen vermögen.

In meiner vieljährigen praktischen Tätigkeit empfand ich sehr oft den Mangel an einem kleinen Leitfaden über die Herstellung der Schwefelsäure, welchen ich den, zumeist aus dem intelligenteren Arbeiterstande hervorgehenden, Meistern und Kammerführern in die Hand hätte geben können, damit sich diese mit dem Betriebe näher bekannt machen.

Ich habe es deshalb versucht, einen solchen Leitfaden oder Handbuch zu schreiben, welches nur das wichtigste aus der Praxis enthält, was jedermann wissen muß, um den Betrieb leiten oder überwachen zu können.

Was die chemische Kontrolle des Betriebes anbelangt, so sind nur jene Untersuchungsverfahren angeführt, welche

tatsächlich in den Laboratorien Verwendung finden; der Praktiker wird jedoch Einzelheiten finden, die nicht allgemein bekannt sind.

Die Herstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren glaubte ich nicht berücksichtigen zu müssen; dasselbe ist noch nicht soweit entwickelt, um das übliche Kammer-System zu verdrängen; darüber werden noch Jahre vergehen.

Daß in dem Buche nicht alles Aufnahme fand und finden konnte, was von mancher Seite gewünscht wird, gibt Verfasser selbst zu; aber ich ging von der Ansicht aus, lieber weniger zu bringen als das Buch mit Angaben und Nebensächlichem zu beladen, das man in den größeren Werken (z. B. Lunge, Jurisch) leicht nachlesen kann.

Dr. S. Mierzinski.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Praxis des Betriebes	1
I. Theorie der Schwefelsäurebildung	1
II. Die Erzeugung der schwefligen Säure	11
III. Der Glover-Turm	35
IV. Lunge-Rohrmanns Plattenturm	43
V. Der Betrieb der Bleikammern	45
VI. Der Gay-Lussac-Turm	77
VII. Tagebuch. Ausbeute	87
VIII. Reinigung der Schwefelsäure	96
IX. Konzentration der Schwefelsäure	99
X. Allgemeine Bemerkungen	111
Chemische Kontrolle des Betriebes der Schwefelsäure- Fabrikation	119
I. Reagentien, Normallösungen, Indikatoren	121
II. Analyse des Schwefels	158
III. Analyse der Pyrite	167
IV. Analyse der Riesabbrände	187
V. Analyse der Zinkblende	189
VI. Analyse der Ofengase	200
VII. Bestimmung der Luftströmung (Zugmesser)	220
VIII. Bestimmung der salpetrigen Säure	228
IX. Analyse der Nitrose	230
X. Analyse des Salpeters	235
XI. Analyse der Salpetersäure	239
XII. Analyse des Bisulfates	241
XIII. Analyse der Salpeter-Schwefelsäure, Abfallsäure von der Herstellung von Nitrocellulose, Nitroglycerin und ähn- lichen	243

Die Praxis und Betriebskontrolle

der

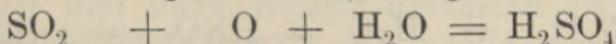
Schwefelsäure-Fabrikation.

Praxis des Betriebes.

I. Theorie der Schwefelsäurebildung.

Die in den Bleikammern sich abspielenden Vorgänge sind bis jetzt keineswegs hinreichend genau erforscht; es ist deshalb eigentlich vergeblich, eine einheitliche Theorie der Schwefelsäurebildung aufzusuchen und aufzustellen.

Die einzige Theorie, gegen welche kein Widerspruch möglich ist, wird dargestellt durch die Formel



Schweflige Säure Sauerstoff Wasser Schwefelsäure.

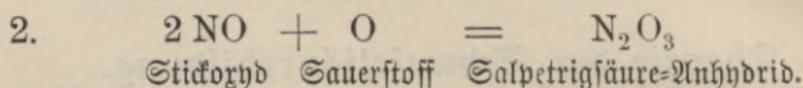
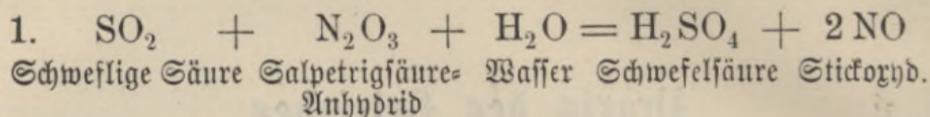
Aber diese Formel drückt bloß den Anfangs- und Endzustand aus und läßt es völlig unbestimmt, auf welche Weise der Sauerstoff an die schweflige Säure herantritt.

Man nimmt an, daß die Dryde des Stickstoffes die Rolle des Überträgers des Sauerstoffes an die schweflige Säure spielen.

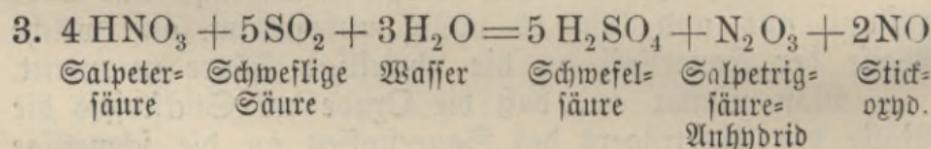
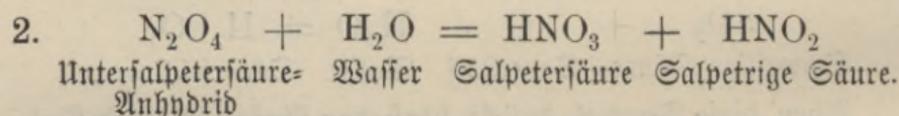
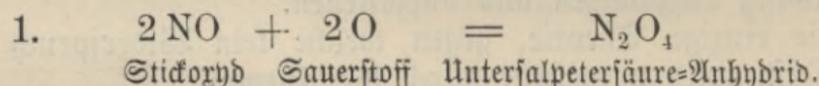
In diesem Falle ergibt sich dann die Theorie des Bleikammerprozesses von selbst, man hat sich nur alle die Reaktionen zu vergegenwärtigen, deren die Dryde des Stickstoffes bei Gegenwart von schwefliger Säure und Sauerstoff fähig sind.

Bekannt ist, daß die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, jedoch nur bei Gegenwart von Wasser, die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydieren können und daß die reduzierten Stickstoffoxyde durch Zufuhr von Sauerstoff aus der Luft selbst wieder höher oxydiert werden.

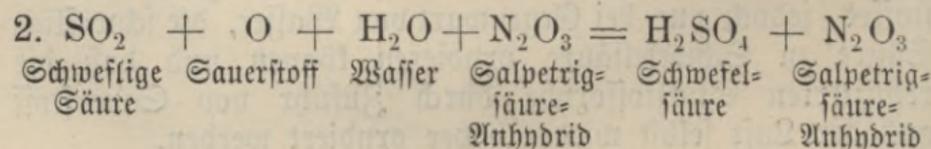
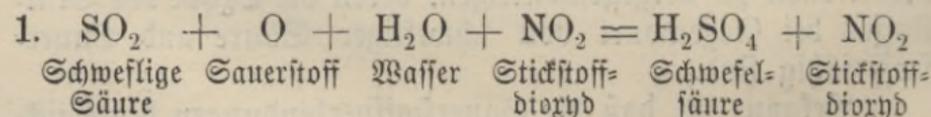
Auf Grund dieser Thatfachen und Annahme, daß die Salpetersäure und andere Oxide des Stickstoffes nur als Überträger des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft an die schweflige Säure dienen, ohne selbst zerstört zu werden, hat Berzelius den in den Kammern sich abspielenden Prozeß durch nachstehende Formel ausgedrückt:



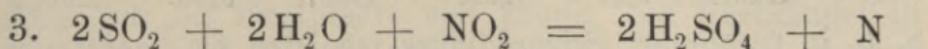
Diese Reaktionen sind von H. Weber bestätigt worden, aber er nimmt noch folgende Nebenreaktionen an, welche sich in den Kammern abspielen sollen:



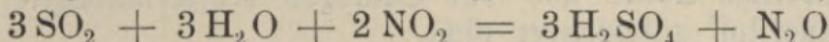
Nach gewisser Richtung hin ist die dynamische Theorie der Schwefelsäurebildung Hurters der vorerwähnten ähnlich. Hurter geht von folgenden Formeln aus:



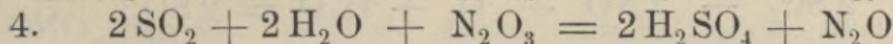
als die Schwefelsäurebildung in ihren Endresultaten annehmend, hält aber noch folgende Reaktionen für möglich



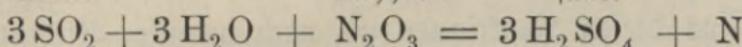
Schweflige Säure Wasser Stickstoffdioxid Schwefelsäure Stickstoff



Schweflige Säure Wasser Stickstoffdioxid Schwefelsäure Stickoxydul.



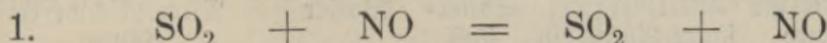
Schweflige Wasser Salpetrigsäure- Schwefel- Stickoxydul
Säure Anhydrid säure



Schweflige Wasser Salpetrigsäure- Schwefel- Stickstoff.
Säure Anhydrid säure

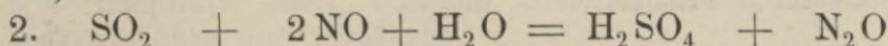
Diese dynamische Theorie von Hurter ist als vollkommen richtig bestätigt worden, aber sie befriedigt nicht völlig, weil dieselbe doch keinen vollen Aufschluß über die einzelnen Vorgänge in den Kammern erteilt.

Man muß sich deshalb erst darüber klar werden, in welcher Art und unter welchen Umständen die schweflige Säure und die Stickstoffoxyde auf- und gegeneinander reagieren; es können je nach Umständen folgende Fälle vorkommen:



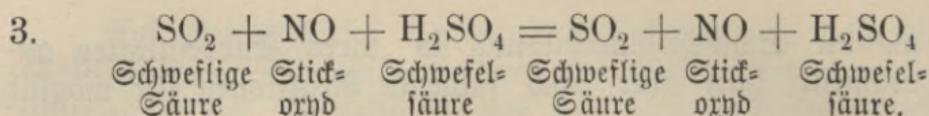
Schweflige Säure Stickoxyd Schweflige Säure Stickoxyd,

d. h. im trockenen Zustande reagieren die Gase aufeinander nicht.

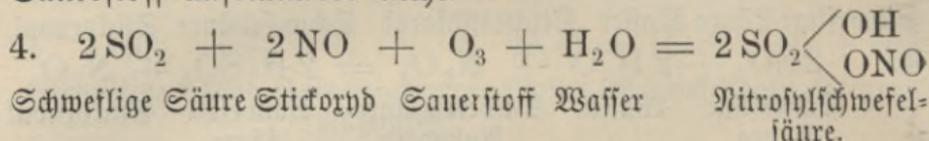


Schweflige Säure Stickoxyd Wasser Schwefelsäure Stickoxydul,

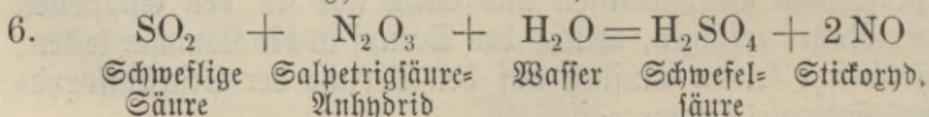
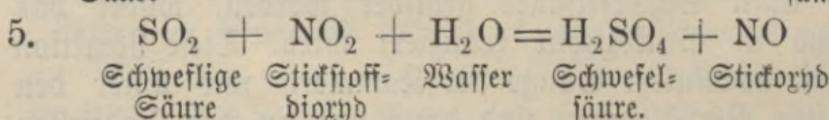
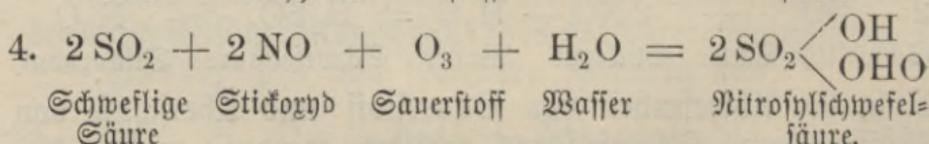
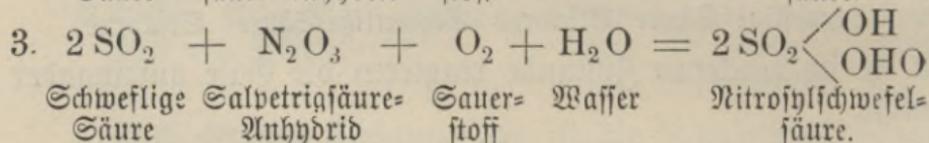
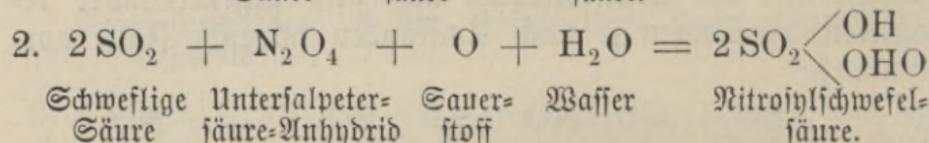
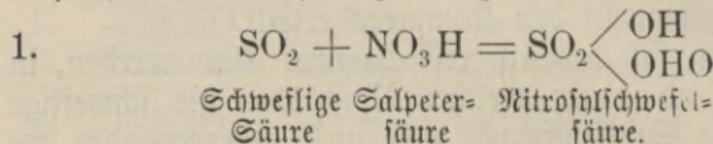
d. h. bei Abwesenheit von Sauerstoff und Überschuß von Wasser kann Schwefelsäure gebildet werden, wobei das Stickoxyd in Stickoxydul reduziert wird. Diese Reaktion kann bei normalem Gange der Kammern nur unter den günstigsten Verhältnissen und dann nur an den Endstellen der Rohre erfolgen, welche den Dampf in die Kammer leiten; sie besitzt keinen Einfluß auf den Verlust der Stickstoffoxyde im Schwefelsäureprozesse.



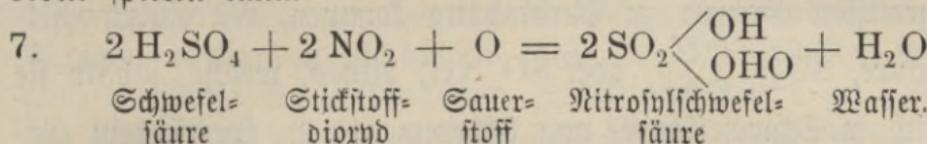
d. h. in verdünnter Schwefelsäure reagieren die gasförmige schweflige Säure und das Stickoxyd bei Abwesenheit von Sauerstoff aufeinander nicht.



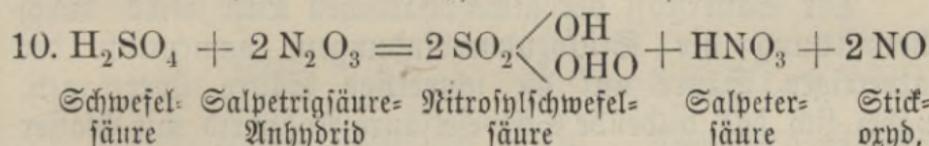
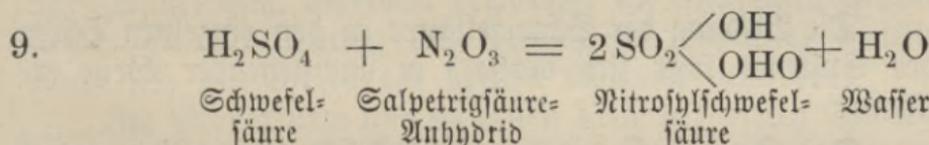
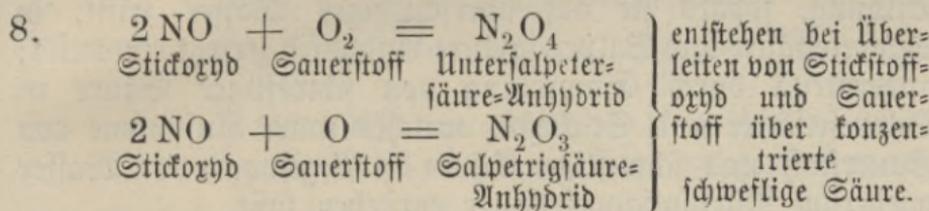
Aus diesen Reaktionen ist nach gewisser Richtung hin ersichtlich, daß der ganze Prozeß der Schwefelsäurebildung in den Kammern hauptsächlich auf der Bildung von Nitrosylschwefelsäure ($\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$) beruhe, und man kann dann das Verhalten der Stickstoffoxyde zu schwefliger und Schwefelsäure durch folgende Formeln ausdrücken:



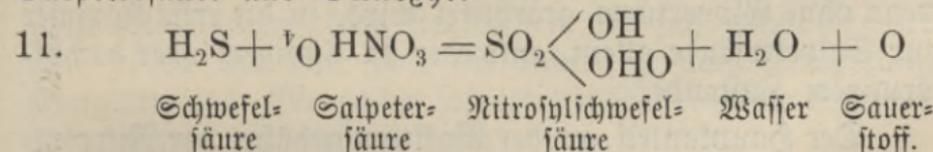
Die unter 5. und 6. erwähnte Bildung der Schwefelsäure unmittelbar aus Stickstoffdioxid und Salpetersäure-Anhydrid bei Gegenwart von Wasser (im Überschusse) ist so unbedeutend, daß sie im Kammerprozesse keine wichtige Rolle spielen kann.



Diese Reaktion tritt ein, wenn Stickdioxid und Sauerstoff durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet werden.



d. h. stark verdünnte Schwefelsäure reagiert mit Salpetersäure-Anhydrid unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, Salpetersäure und Stickdioxid.



Diese Reaktion kann nur dann eintreten, wenn man konzentrierte Schwefelsäure von nicht weniger als 1,35 spezifischem Gewichte mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt; ist die Schwefelsäure schwächer, als angezeigt, so bleibt die Salpetersäure unangegriffen.

Aus den Gleichungen 1., 2., 3., 4. sowie 7., 8., 9. und 10. ist zu ersehen, daß die Stickoxydverbindungen, sowie sie mit schwefliger Säure, bei Gegenwart von Wasser und dem Sauerstoff der Luft und in gleicher Weise konzentrierter Schwefelsäure (in letzterem Falle bis zu einer gewissen Grenze) in Verbindung kommen, Nitrosylschwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{ONO} \end{matrix}$ oder SO_3NH , bilden, welche, sobald sie sich in Schwefelsäure, von höherem als 1,5 spezifischem Gewichte löst, die sogenannte Nitrose entstehen läßt.

Die Nitrosylschwefelsäure wird unmittelbar nach ihrer Bildung, sobald sie auf überschüssiges Wasser trifft, in Schwefelsäure und Salpetrigsäure-Anhydrid zerlegt einesteils; andernteils durch Einwirkung von schwefliger Säure in Schwefelsäure und Stickoxyd, welches unter Aufnahme von Sauerstoff und schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser wiederum Nitrosylschwefelsäure entstehen läßt.

Die Bildung der Schwefelsäure in den einzelnen Teilen des Systems läßt sich deshalb in nachstehender Weise erklären:

Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wird durch Vermittlung der Stickoxydverbindungen, namentlich der salpetrigen Säure auf die schweflige Säure übertragen, wobei sich das bildende Schwefelsäure-Anhydrid mit Wasser zu Schwefelsäure umsetzt.

In den Gloverthurm wird von den Stickoxyden, Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (Nitrose) eingeführt, oder, wenn ohne Gloverthurm gearbeitet wird, in die erste Kammer nur Salpetersäure allein, entweder in flüssigem oder dampfförmigem Zustande.

Der Hauptanteil an der Reaktion gebührt der Nitrosylschwefelsäure, sie zerfällt sich — unter Einwirkung von Wasser und schwefliger Säure, wobei die Temperatur, Prozentgehalt der schwefligen Säure, Menge der Stickstoffoxyde u. a. eine nicht geringe Rolle spielen — in Schwefelsäure und salpetrige Säure.

dritte Kammer nur bloß etwa 20% schwefliger Säure gelangen, infolgedessen die Zersetzung der Nitrose, namentlich in der zweiten Hälfte der zweiten Kammer erfolgt, wobei sich Salpetrigsäure-Anhydrid ausscheidet, welcher der Atmosphäre in der Kammer die rote Farbe verleiht.

Dem entgegengesetzt ist die Kammerluft trübe und undurchsichtig, nicht gelb gefärbt, wenn nicht genügend schweflige Säure vorhanden ist, um die Nitrosylschwefelsäure zu zersetzen.

Aus dem Gloverthurm gelangen die Stickstoffoxydverbindungen in Form von Stickoxyd und teilweise auch von Salpetersäure in die erste Kammer.

In dem vorderen Teile der ersten Kammer wirkt die letztere sowohl wie das Stickstoffoxyd als Überträger von Sauerstoff aus der Luft und des Wassers auf die schweflige Säure, wobei sich wieder in Gestalt eines Zwischenproduktes Nitrosylschwefelsäure bildet.

Diese letztere löst sich sofort in der Schwefelsäure auf, welche sich in Form eines feinen Nebels in der Kammerluft befindet, in welcher beide neben schwefliger Säure schweben.

Gelangt die Nitrose mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure in Berührung, was ja gewöhnlich in den Kammern der Fall ist, so erfolgt Zersetzung, indem, wie wir aus der an anderer Stelle erwähnten Formel gesehen, die Nitrosylschwefelsäure Wasser aufnimmt und in Schwefelsäure übergeht, sich zu Boden senkt, während die salpetrige Säure in die Kammerluft tritt und von neuem den Kreislauf der Reaktion einleitet.

Gleichzeitig mit dieser Reaktion geht ein zweiter Prozeß, die Denitrirung der Säure, vor sich, deren Vorgang aus der Formel 3. zu ersehen ist.

Diese beiden Reaktionen und Prozesse entstehen und gehen zu gleicher Zeit vor sich.

Es ist einleuchtend, daß die Reaktionen 1., 2., 3., welche die Bildung der Nitrosylschwefelsäure und deren Zersetzung andeuten, rascher vor sich gehen werden, wenn sich das Wasser in Form von feiner Zerteilung — Nebel —

in der Kammerluft befindet und diese stets mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt ist.

In den üblichen Bleikammern unterstützt diesen Vorgang der lange Weg, welchen die Mischung in Gestalt von Nebel durchstreichen muß, so daß die einzelnen Teilchen Gelegenheit haben, in dieser Zeit miteinander in innige Berührung zu treten.

Würde es sich nur um einfache Mischung von Gas und Dampf handeln, so würde man dazu jedenfalls weniger Zeit und Raum benötigen; da aber sowohl die Nitrosylschwefelsäure, wie die gasförmige schweflige Säure aufeinander wirken müssen, wenn auch in feinst zerteiltem Zustande, so können diese einen langen Weg nebeneinander durchstreichen, ohne sich gegenseitig zu berühren oder zu mischen.

Daß das mechanische Durchmischen der Gase, um sie miteinander zu verbinden, keine bedeutende Rolle spielt, ist vielseitig bewiesen und bekannt, ebenso, daß die Verbindung dieser eine rasche ist, wenn einem solchen Gasgemische Hindernisse bereitet werden, an welche diese anstoßen, zurückgeworfen werden und so in wirbelnde Bewegung geraten.

Dank diesen Stößen auf unbewegliche harte und sehr oft rauhe, spitzige Oberflächen, der dadurch verlorenen Schnelligkeit beim Anstoßen; ebenso Dank der Oberflächen-Anziehungskraft, verdichten sich die einzelnen Teilchen, welche in der Kammerluft in Form von äußerst feinem Nebel schweben, die sonst unter gewöhnlichen Verhältnissen Stunden lange ohne jede Reaktion nebeneinander bleiben könnten, an diesen Oberflächen zu größeren Tröpfchen, die wiederum dünne flüssige Schichten bilden und Anlaß zu dem verlangten Prozesse geben, so daß die Reaktionen, welche zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure nötig sind, viel früher eintreten als dies unter gewöhnlichen Umständen der Fall ist.

Um diesen Zweck zu erreichen, müßten dem Strome des Gasgemisches eine große Zahl harter Oberflächen entgegen gesetzt werden, so daß die Gas Mischung gezwungen

wäre, in mehrere kleinere Ströme sich zu zerteilen und sich inniger untereinander zu mischen.

Schon vor mehr als fünfzig Jahren ist versucht worden, diese scheinbar richtige theoretische Annahme in die Praxis zu übertragen, indem man die Kammern ganz oder teilweise mit Koks füllte, ohne jedoch den gehofften Erfolg erreicht zu haben.

Es scheint deshalb die Bildung der Schwefelsäure nicht eine einfache Oberflächenkondensation zu sein, sondern es müssen noch weitere Bedingungen vorhanden sein und erfüllt werden, wie: die Temperatur in den Kammern, die Menge des vorhandenen Dampfes u. a. m., um den Reaktionsprozeß der Umsetzung der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure einleiten und beenden zu können.

Bei allen diesen Reaktionen entwickeln sich große Mengen von Wärme, so daß schließlich die Umsetzung aufhören würde, wenn man nicht durch Ableitung derselben, durch Oberflächenausstrahlung (Luftkondensation) Sorge tragen würde, behufs Erniedrigung der Temperatur im Innern der Kammern.

Die Verteilung des Reaktions-, beziehungsweise Arbeitsraumes auf mehrere kleinere, wirkt günstig auf die Temperaturerniedrigung, da die Wände eine große Fläche bieten, an denen sich das Gasgemisch in flüssiger Form kondensieren kann.

Es ist vorgeschlagen worden, den Dampf ganz oder teilweise durch staubförmig verteiltes Wasser oder verdünnte Schwefelsäure zu ersetzen, was jedoch seinem Zwecke nicht vollständig entsprach, bis es im Absorptionsturm (Plattenturm) erreicht wurde.

Durch Verwendung dieses werden zu gleicher Zeit mehrere Vorteile erzielt.

Die Temperatur des Kammerraumes wird auf die nötigen Grade abgeschwächt, wobei ein Teil der Gas- und Reaktionswärme zur Umwandlung des Wassers in Dampf verbraucht wird, welches in den Kammerprozeß gelangt, und dadurch eine Ökonomie im Verbräuche von Dampf

erzielt wird; weiter wird das Wasser im feinst verteilten Zustande dorthin gebracht, wo es am meisten nötig ist, behufs Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, wobei gleichzeitig die weitere Apparatur vor dessen rascherer Zerstörung geschützt wird.

Bei Einschaltung des Plattenturmes vor den Bleikammern erniedrigt sich die Menge schwefliger Säure in dem Gasgemische, welches in die Kammer tritt, vorausgesetzt, daß diese normal arbeiten, bereits in der Mitte der ersten Kammer, von 7 Volumprozenten auf $1,7$ — $1,9$ Volumprozent, woraus zu ersehen ist, daß bereits 70 Volumprozent schwefliger Säure in dem Plattenturm in Schwefelsäure übergeführt wurden.

In der zweiten Hälfte der ersten Kammer macht sich bereits eine Schwächung der Reaktion bemerkbar, denn von jener Menge schwefliger Säure, welche hierher gelangt, werden nur 4 Volumprocente in Schwefelsäure übergeführt.

Beim Eintritt in die zweite Kammer erfolgt wiederum eine lebhaftere Reaktion und Säurebildung, so daß in der Mitte dieser Kammer nur noch $0,2$ — $0,4$ Volumprozent schwefliger Säure ungebunden gefunden werden.

Von hier ab bis zum Ende des Kammer-systemes geht die Umsetzung nur außerordentlich langsam vor sich und es tritt nie der Augenblick ein, daß sämtliche schweflige Säure umgesetzt werden würde.

Aus allem kann man folgende Schlüsse ziehen: Die Umsetzung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geht sehr rasch im Plattenturm und der ersten Hälfte der ersten Kammer vor sich, dann erlahmt dieselbe und erst beim Übergang der Gase in die zweite Kammer belebt sie sich, um langsam und gleichmäßig die schweflige Säure in Schwefelsäure (bis auf geringe Reste der ersteren) zu überführen.

II. Die Erzeugung der schwefligen Säure.

Als Rohmaterialien zur Erzeugung der schwefligen Säure dienen:

- A. Schwefel,
- B. Gasreinigungsmasse,
- C. Schwefelkiese (Pyrite), Kupferkies, Zinkblende
oder mit Bleiglanz gemischte Erze.

A. Schwefelöfen.

Der Schwefel wird besonders dort verwendet, wo es sich um Herstellung arsen- und eisenfreier Säure für bestimmte Zwecke handelt, nur erfordert der Betrieb der Schwefelöfen größere Aufmerksamkeit und verursacht leicht Unregelmäßigkeiten, namentlich wenn man Verbrennungsöfen von einfachster, fast primitivster Art verwendet.

Ein solcher Ofen besteht aus einem überwölbten Raum aus Mauerwerk, dessen Boden durch eine gußeiserne Platte von 2,4 m Länge auf 1,2 m Breite gebildet ist.

Diese Platte hat an den beiden Längsseiten und der hinteren Schmalseite einen etwas schräg ansteigenden Rand von etwa 75 mm und vorne nur einen solchen von 25 mm Höhe, damit man die Rückstände leicht herauschaffen kann.

Diese Platte geht nicht ganz durch den Ofen hindurch, sondern läßt das hintere Drittel desselben frei, um dem sich bildenden Schwefeldampf Gelegenheit zu geben, sich mit atmosphärischer Luft mischen zu können.

Ein Luftkanal unter der Bodenplatte dient dazu, um die Eisenplatte abzukühlen und die Schwefelsublimation zu verhindern.

Ein eingemauertes, gußeisernes Abzugsrohr leitet die gebildeten Gase von schwefliger Säure ab.

Geschlossen wird der Ofen durch eine eiserne Türe, welche in einem Rahmen geht und mittels Kette und Gegengewicht gehoben und gesenkt werden kann.

In einem Ofen von vorbemerkten Größenverhältnissen können im Tage (24 Stunden) 250 kg Schwefel verbrannt werden, welche in sechs Portionen zu je 46,6 kg eingetragen werden.

Meistens wird in diesem Ofen gleichzeitig Salpetersäure erzeugt, zu welchem Zwecke dreibeinige Töpfe aus Guß-

eisen eingestellt werden, welche mit dem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure beschickt, vermittels einer Gabel auf die Bodenplatte, inmitten des brennenden Schwefels, gestellt werden.

Bemerkt sei noch, daß in dem Mauerwerk des Ofens, welches die Schwefelkammer bildet, Öffnungen sein müssen (eingemauerte enge Rohre) die geöffnet und geschlossen werden, um die nötige Menge atmosphärischer Luft einstreichen lassen zu können, obzwar es viele vorziehen, durch mehr oder weniger weites Öffnen der Türe oder Stellung durch einen Keil unter derselben, den Luftzutritt zu regulieren.

Dieser Ofen besitzt den Übelstand, daß sich der Schwefel sehr leicht so stark erhitzt, daß ein Teil desselben unverbrannt verdampft und bei starkem Luftzug in die Bleikammern gelangt, wodurch nicht nur Verluste an Schwefel entstehen, sondern auch die Kammer säure trübe wird, sich mit der Zeit mit einer feinen Haut von fein zerteiltem Schwefel überzieht und die für den Kammerprozeß höchst nötige Berührung zwischen Bodensäure und Gasen verhindert.

Dieser Übelstand wird zum größten Teile gehoben durch Anlage einer eigenen größeren Oberkammer, welche die Schwefelgase passieren müssen, ehe sie in das zu dem Kammer-system führende Ableitungsröhr gelangen, obwohl auch hier eine Verdampfung von unverbranntem Schwefel nicht völlig ausgeschlossen erscheint.

Ein solcher gemauerter Ofen besitzt eine gußeiserne Bodenplatte zum Rösten des Schwefels, welche auf Leisten ruht, die Kanäle bilden, durch welche Luft zum Abkühlen der Platte streicht.

Die Luft tritt hinten, unten, in die Kanäle ein, durchstreicht einige, zu diesem Zwecke eigens angelegte Züge im Fundament und tritt vorne heiß aus.

Durch teilweises Verschließen der Zugsöffnungen für ausströmende Luft, kann die Menge derselben reguliert werden.

Die Verbrennungsgase gehen aus dem Raum über der Pfanne durch eine am hinteren Ende derselben angebrachte Öffnung in den oberen, durch eine Scheidewand geteilten

Raum, der sogenannten Salpeterkammer, weil in dieser zumeist die für den Kammerprozeß nötige Salpetersäure aus Chilisalpeter und Schwefelsäure erzeugt wird.

Zu diesem Zwecke wird über der vorbemerkten Öffnung ein Krost angebracht, auf welchen vermittels einer Türe im Mauerwerke die mit der Salpetermischung beschickten Töpfe geschoben werden.

In diesem Raume befindet sich ferner eine Öffnung, vermittels welcher man die nötige Menge Luft zuleiten kann, um etwa unverbrannten Schwefel hier zu verbrennen.

Aus der Salpeterkammer gelangen die Gase durch die vorne ausgesparte Öffnung in die zweite Hälfte des oberen Raumes, in welchem nun vollständige Verbrennung des etwa verdampften Schwefels stattfindet, und entweichen dann in ein gußeisernes Rohr, welches gewöhnlich je zwei Öfen gemeinschaftlich ist; die Kammern sind daher in dem oberen Stockwerk nicht identisch, sondern symmetrisch konstruiert.

In einem solchen Ofen verbrennt man auf je 1 m² Platte etwa 150 kg Schwefel in 24 Stunden, also doppelt soviel als in dem gewöhnlichen Schwefelofen.

Diese Öfen besitzen den Übelstand, daß sie gewöhnlich zu heiß gehen, weshalb man genötigt ist, die vordere Türe fast ganz zu schließen und die Luft durch die Züge in die oberen Kammern eintreten zu lassen.

Ähnlich ist der Ofen von Harrison Blair eingerichtet.

Derselbe besitzt einen Brennraum von 2,7 m Länge bei 1,8 m Breite und 300 mm Höhe und ist so aus feuerfesten, dicht zusammengesetzten Ziegeln gemauert, daß derselbe nach der Tür zu abfällt, aber 600 mm von derselben wieder etwas ansteigt, wo die dorthin zusammengescharften Rückstände ausbrennen.

Die Türe dieses Brennraumes ist aus Eisen, geht lose im Rahmen, liegt fast luftdicht an und ist mit einer Anzahl von Löchern durchbohrt, welche mittels Schiebern teilweise oder ganz geschlossen werden können; mittels dieser Züge wird der Luftzutritt reguliert.

Auf dem hinteren Ende dieses Brennraumes wird eine Art Trichter aus Gußeisen aufgestellt (wenn man es nicht vorzieht, die ganze Menge des Schwefels für alle 24 Stunden auf einmal durch die Türe einzutragen) dessen Rohr einen Durchmesser von 180 mm besitzt, und 150 mm vom Boden des Raumes endet, und zum Schutze gegen schnelle Verbrennung von einem weiteren aus Ton umgeben ist.

Dieser Trichter und sein Rohr sind fortwährend mit Schwefel gefüllt, welcher langsam abschmilzt und nach dem Bodenraume gelangt.

Der Luftzutritt in diesen Ofen wird durch die Türöffnungen derartig reguliert, daß nur soviel Schwefel verbrennt, daß der Ofen so heiß wird, daß der größte Teil des Schwefels einfach verdampft.

Die Gase und Dämpfe gehen durch einen kurzen Fuchs von 225 mm im Quadrat, dessen Öffnung durch einen Tonschieber reguliert wird, in den 2,4 m langen, 1,8 m weiten, durch drei nicht ganz durchlaufende Zwischenwände in vier, abwechselnd vorn und hinten durch 220 mm weite Öffnungen in Verbindung stehende Abteilungen getrennten Verbrennungsraum.

Dieser Raum steht durch eine Öffnung mit der atmosphärischen Luft in Verbindung, welche mit einem Schieber von 75 × 200 mm geschlossen werden kann.

Man läßt so viel Luft Zutreten, daß aller Schwefel verbrennen kann, was man daran erkennt, daß beim Öffnen des Stopfens des Proberohres, welches sich am hintersten Ende der Verbrennungskammer befindet, die durch denselben eindringende Luft keine neue Flamme erzeugt.

Die Zwischenwände des Verbrennungsraumes werden mit Tonplatten bedeckt, so daß ein zweites Stockwerk im Verbrennungsraum gebildet wird.

Auf diese Platten wird die entsprechende Menge Töpfe mit Salpetermischung aufgestellt, und durch neßförmig durchbrochene Wände, welche eine Fortsetzung der unterhalb stehenden Zwischenwände ausmachen, in drei Reihen geschieden.

Diese Wände sind 250 mm hoch und werden wiederum durch Tonplatten abgedeckt, über welchen sich der 450 mm hohe Dom, welcher den ganzen Salpeterofen bedeckt, erhebt.

Die Gase und Dämpfe des Schwefels treten durch den Fuchs in den Verbrennungsraum, werden hier unter Zutritt der atmosphärischen Luft verbrannt, streichen um die Salpeterköpfe, treten in den aus Gußeisen hergestellten Dom, wo sie teilweise abgekühlt werden, und aus diesem durch ein Abzugsrohr in den Glover-Turm oder wo ein solcher nicht vorhanden, durch ein 7,25 m hohes eisernes Kaminrohr in eine kleine Kühlkammer von 5,4 m Länge, 1,6 m Breite und 450 mm Höhe, deren Boden und Decke mit Wasser bedeckt sind, ehe sie in die Bleikammern eintreten.

Mit einem Ofen von den angegebenen Größen soll man 26 t Schwefel in einer Woche verbrannt haben, durch verminderte Luftzuführung kann man imstande sein, in derselben Zeit nur 5—6 t zu verbrennen.

Ein Zeichen, daß ein Schwefelofen gut geht, ist, daß der Schwefel mit blauer Flamme brennt; sowie die Flamme eine braune Färbung annimmt, kann man sehen, daß viel Schwefel sublimiert, was man oft durch Nezen des Schwefels mit Wasser zu beseitigen sucht.

Ein Übelstand bei diesen Öfen besteht darin, daß sie alle periodisch arbeiten, und wenn nicht eine größere Anzahl derselben zusammenarbeiten, ein sehr ungleichmäßiger Gasstrom erhalten wird, was dadurch erklärt wird, wenn man erwägt, daß beim Neubeschicken sich sofort sehr viel Gas aus dem verbrannten Schwefel entwickelt, während nach und nach der Gasstrom in dem Maße sich vermindert, als bereits Schwefel früher verbrannt worden ist.

Um frisch chargieren zu können, müssen die Türen aufgemacht werden, wodurch eine große Menge kalter Luft in den Ofen und in die Kammern gelangt, ohne sich mit der schwefeligen Säure zu mischen und diese mitzureißen, was zu Unregelmäßigkeiten im Kammerbetriebe Anlaß geben kann.

Die aus dem Schwefelofen abgehenden Gase pflegen nicht heißer zu sein als 100—120 ° C, so daß diese Wärme

gerade nur dazu hinreicht, daß die Salpetersäure im dampfförmigen Zustande bleibt und deshalb nicht abgekühlt zu werden brauchen.

Eine Ausnahme davon machen die aus dem Blair-Ofen abgehenden Gase, welche außerordentlich heiß sind und deshalb abgekühlt werden müssen.

Nur in dem Falle, wo man flüssige Salpetersäure für die Kammern verwendet, muß für Kühlung der Gase vorgesehen werden, weshalb man über dem Verbrennungssofen, Abdampfpfannen, Vorwärmer, Warmwasserbehälter o. dgl. aufstellen kann, um die Wärme auszunützen.

B. Abröstung von Gasreinigungsmasse.

Die Reinigungsmasse der Gasanstalten (häufig auch Lamingsche Masse genannt) enthält je nach Dauer des Gebrauches wechselnde Mengen von Schwefel, Ammoniak, Berlinerblau und Rhodan.

Der Schwefelgehalt in einer solchen Reinigungsmasse kann bis über 60% betragen.

Durch Auslaugen werden die löslichen Verbindungen aus der Masse entfernt und auf Ammoniak und Ferrocyankalium verarbeitet, während der Schwefel in dem Rückstande bleibt und als solcher nicht gut wiedergewonnen werden kann.

Das Abrösten dieses Gasschwefels findet gewöhnlich in Plattenöfen statt, welche viel Ähnlichkeit mit dem Malétra-Ofen besitzen, welcher später beschrieben wird.

Ein etwas abgeänderter Ofen ist der Cowensche, der aus einer Reihe von tönernen Retorten besteht, welche durch umgebende Feuergase erhitzt werden.

Die Verwendung dieser Gasreinigungsmasse hat nur örtliche Bedeutung; sie besitzt den Übelstand, daß sie, wenn Abfallprodukt der Ferrocyan-Fabrikation, viel zu viel Calciumcarbonat enthält, so daß die abgehenden Gase die Führung des Kammerprozesses außerordentlich schwierig gestalten.

C. Pyritöfen.

Unter dem Namen Pyrit, Kies, Schwefelkies bezeichnet man ein Gemenge von Schwefeleisen oder Schwefeleisen und Schwefelkupfer mit Gangart.

Sie sind alle mehr oder minder deutlich kristallisiert oder derb, im letzteren Falle besitzt der Eisenkies fast schiefergraue Farbe, während dieselbe in reinen Kristallen eigelb ist, und sich von Kupferkiesen leicht unterscheiden läßt, die eine messinggelbe, oft goldgelbe Farbe besitzen.

Je nach deren Vorkommen, Größe und anderen Eigenschaften hat man zwischen Stückkies und Schliech (pulverförmigem Kies) zu unterscheiden.

Jedes von ihnen verlangt ganz verschiedene Vorrichtungen, um mit Vorteil verarbeitet zu werden, wobei auch Rücksicht darauf zu nehmen ist, ob der Kies leicht oder schwer brennt.

I. Stückkiesöfen (Kiln).

Von den im Laufe der Zeit konstruierten Pyritöfen, namentlich für schwerbrennbaren Grobkies, hat sich der nachfolgend beschriebene noch am besten bewährt, obwohl man bei Neuaufstellung eines Stückkiesofens erst für die zu verarbeitende Pyritsorte das richtige Verhältnis, zwischen Krostfläche, Höhe der Schicht und der Menge von Pyrit, welche in einem Ofen in 24 Stunden abgeröstet werden soll, ausprobieren muß, wenn man auf ein möglichst vollständiges Ab rösten der Gase rechnen will.

Der Ofen bildet einen nicht zu tiefen überwölbten Schacht mit vertikalen Wänden, von denen die hintere und die seitlichen von der Mitte ab nach unten zu sich verengern, so daß der über dem Krost stehende Teil eine pyramidenähnliche Form erhält.

Im Ofengewölbe befindet sich eine Öffnung, welche die Verbindung des Ofens mit dem Gaskanal vermittelt; dieser ist sehr geräumig, denn er nimmt die ganze Breite und Länge des Ofens selbst ein, und besitzt wiederum eine ent-

sprechend weite Abzugsöffnung für die Gase nach dem Glover-Turm oder den Kammern.

Die Krostfläche pflegt 1.321 m breit und 1.524 m tief von vorne nach hinten zu sein und wird durch 15 Kroststäbe gebildet, die gewöhnlich einen Querschnitt von 45×50 mm bis 50×75 mm besitzen und einen Raum von 30—40 mm zwischen sich lassen.

Diese sind drehbar, quadratisch oder oblongen Querschnittes, und werden mittels eines entsprechend geformten Schlüssels gefaßt und um ihre Achse gedreht.

Für gewöhnlich stehen die Kroststäbe sämtlich mit der Diagonale in der Horizontalebene, oder mit möglichst engen Zwischenräumen, so daß die Kieselstücke nicht durchfallen können; sobald man einen Teil der abgebrannten Kiese, was in regelmäßigen Zeiträumen vorgenommen zu werden pflegt, entfernen will, faßt der Arbeiter mit dem Schlüssel das vordere Ende eines Stabes und dreht ihn einigemale hin und her, wobei gleichzeitig eine zerbrechende Wirkung auf die zwischen die Oberfläche der Stäbe kommenden Abbrände ausgeübt wird, wobei sich die Zwischenräume zwischen den Rohrstäben erweitern, und das zwischen den Stäben steckende nach unten gewaltsam herausgedrückt wird.

Gleichzeitig wird die oberlagernde Kieselchicht auf eine gewisse Höhe aufgerüttelt und gelockert.

Gewöhnlich wird, abwechselnd, je ein Stab übersprungen und nach Augenmaß so viel abgeschüttelt, daß eine gleiche Menge von Abbränden über die ganze Oberfläche der Krostfläche entleert wird.

Die Abbrände bleiben in dem wohlverschlossenen Aschenfall (Keller) so lange liegen, bis sie zur bestimmten Zeit (einmal alle 24 Stunden) entfernt werden.

Dazu eignen sich am besten eiserne Kästen von der Länge, Breite und Höhe des Aschenfalles, mit zwei Zapfen an der Oberkante, in welcher bei geschlossener Aschenfalltür durch Schütteln der Koste die Abbrände direkt fallen.

Durch Unterfahren eines starken, aber leichten, auf Räder gehenden Rahmens, welcher eigentümlich gebogene

Gabeln besitzt, wird der Kasten in der Art herausgeföhren, daß man die Handgriffe niederdrückt, so daß die Zapfen von den Gabeln erfaßt und festgehalten werden.

Bemerkt sei noch, daß die Köpfe der Roststäbe so weit außerhalb des Mauerwerkes hinter der Borderplatte herausstehen, daß in der letzteren ein Schliß angebracht wird, der gewöhnlich mit einer zweiteiligen Türe geschlossen ist.

Sämtliche Türen und Öffnungen am Ofen sind entweder mit Schiebetüren versehen oder besser auf Angeln gehängt, sowohl die Türrahmen, wie die Ränder der Türe glatt abgehobelt, so daß dieselben von selbst fest und gasdicht aufliegen.

In einem Ofen von vorbemerkten Dimensionen, dessen Rostfläche 2.02 m^2 groß ist, kann man im Tage bei 610 mm hoher Schicht 450 kg Pyrit, bis auf einen Gehalt von 2% Schwefel in den Abbränden, abrösten, oder 220 kg auf je 1 m^2 Brennfläche.

Man pflegt gewöhnlich die Öfen, von denen stets eine größere Anzahl vorhanden sein müssen, um die nötige Menge schwefliger Säure für ein Kammerssystem zu liefern, so in zwei Reihen nebeneinander zu stellen, daß sie Rücken an Rücken gegeneinander stehen.

Die Zuführung der Verbrennungsluft erfolgt durch einen 30—40 mm weiten Schliß in der Tür des Aschenraumes und durch Regulierung des Schiebers im Fuchse.

Um einen solchen Ofen von den übrigen abzusperren, kann man von der Decke aus die Öffnung nach dem gemeinsamen Gaskanal mittels Schiebers aus Tonmasse verschließen.

Jeder Ofen muß sehr stark verankert und dessen Mauerflächen gut verschmiert sein, damit keine überschüssige Luft in denselben gelangen kann; das Innere des Ofens, so weit es vom Feuer berührt wird, ist mit einem Futter von feuerfesten Steinen ausgelegt.

Diese Öfen eignen sich für Kiese von solcher Größe, daß dieselben durch ein Sieb von etwa 75 mm Maschenöffnung gehen.

Im allgemeinen werden die Kiese durch drei Siebe gehen gelassen, und zwar von der Größe wie vorbemerkt, ein zweites von der Maschenöffnung 12 mm und ein drittes von 6 mm Maschenöffnung, und man erhält so Stückkies, Kleines, Schliech oder Staub; die beiden letzteren müssen eigens behandelt, in besonders konstruierten Öfen verbrannt werden, von deren Aufzählung hier Abstand genommen werden soll, da man dieselben zumeist im Plattenofen verarbeitet.

II. Der Platten- oder Malétrasche Stagenofen

enthält gewöhnlich sieben oder auch sechs Platten aus feuerfestem Ton, welche in der Mitte durch eigens geformte Unterlagen unterstützt werden, wenn man nicht vorzieht, diese aus einem Stücke zu machen, welche dann im Mauerwerk ihren Stützpunkt finden.

Die Tonplatten pflegen, wenn aus einem Stück bestehend, 1.5 m lang (gleich der Breite des ganzen Ofens zuzüglich der Auflage an beiden Enden), je 500 mm breit zu sein; ihre untere Seite ist gewölbeartig gestaltet, in der Mitte sind sie etwa 90 mm, an den Enden etwa 130 mm stark; sonst aber, wenn aus zwei Platten mit Unterlagstützen aufgebaut, sind die Platten 720 mm lang mit geraden Enden und 650 mm breit mit Dichtungsrippen an den Seiten, so daß sie bis zur erforderlichen Länge des Bettes zusammengefügt werden können; ihre Dicke beträgt 65 mm.

Jede von diesen Platten wird durch eine eigene Türe bedient, und zwar so, daß abwechselnd je eine Türe auf der einen und der anderen Seite sich befindet.

Auf der ersten Seite befindet sich auch die Abzugsöffnung (Keller) für abgebrannte Kiese von etwa 0.5 m im Quadrat, welche durch eine eiserne Türe luftdicht geschlossen werden kann.

Die gußeisernen Einfassungen der Arbeitsöffnungen erweitern sich trichterartig nach innen, so daß sie in dem von außen verankerten Mauerwerk fest liegen.

Die Türen gleiten sämtlich mit ihren abgehobelten Rändern auf gleichfalls abgehobelten, an die Frontplatten angegossenen Leisten; eine weitere Dichtung oder Verschmierung ist durchaus nicht nötig.

An die Frontplatten ist eine Anzahl von eisernen Aniestücken angebolzt, welche zwischen ihrem gekröpften Teile und den abgehobelten Leisten hinreichenden Raum frei lassen, daß die Türen hin- und hergleiten können; es sind so viele von diesen Teilen vorhanden, daß die Türen immer von je dreien derselben gehalten sind.

Es sind stets mehrere Öfen nebeneinandergebaut und so freistehend, daß sie von beiden Seiten bequem zugänglich und zu bedienen sind.

Die Decke der ganzen Ofenreihe wird durch einen Flugstaubkanal gebildet, durch welchen für jeden Ofen ein Fülltrichter hindurchgeht; das Trichterrohr ist durch einen kleinen gußeisernen Konus, mit der Basis nach unten, verschlossen, welcher sich oben in eine aus dem Trichter herausragende Stange fortsetzt, die mit einem wagerechten, zweiarmigen Hebel fest verbunden ist, dessen Drehpunkt außerhalb des Kumpfes liegt und dessen äußerer Arm mit einem Gegengewicht versehen ist.

Durch diese Vorrichtung entleert sich durch einen Druck auf den Hebelarm nach unten der Trichter sofort, wie auch der Verschluß durch den Niedergang des Konus gasdicht hergestellt wird.

Der Flugstaubkanal steht mit einer größeren Kammer in Verbindung, Staubkammer, an welche sich einerseits der Glover-Turm anschließt, anderseits steht dieselbe mit dem großen Fabrikschornstein in Verbindung, so lange, als der Ofen nicht in voller Glut und regelmäßigem Gange sich befindet.

Auf je 1 m² Brennfläche jeder Platte kann man im Mittel in 24 Stunden 30 kg Pyrit brennen.

III. Abrösten von Zinkblende.

Der zum Abrösten von Zinkblende benützte Ofen ist ein abgeänderter Plattenofen nach der Richtung

hin, daß außer der eigenen durch den Brand des Schwefels hervorgerufenen Hitze, noch für weitere Wärmezufuhr gesorgt werden muß, da die Zinkblende eine hohe Temperatur verlangt, um soweit abgeröstet werden zu können, als es die weitere Verarbeitung der Abbrände verlangt.

Ein solcher Ofen enthält acht horizontale Brennplatten, welche die zu röstende Zinkblende der Reihe nach von oben bis unten passiert, indem sie durch die abwechselnd hinten und vorn befindlichen Fallöffnungen auf die nächst niedere Platte gestoßen oder gezogen wird.

Durch die acht Tonplatten von durchweg 100 mm Dicke werden acht Brennräume geschaffen, welche in Gruppen von je zweien so angeordnet sind, daß sie nur die Tonplatten zwischen sich haben.

Der obere Brennraum, in welchen der Arbeiter die Röstpost von sich nach hinten zu schieben hat, ist 140 mm hoch und 800 mm breit; der unmittelbar darunter befindliche Brennraum ist nur 130 mm hoch und 700 mm breit.

Die Länge von vorn nach hinten ist 2.1 m; die Länge der Brennplatte 1.85 m, so daß eine Ofenabteilung, bestehend aus acht übereinander liegenden Brennräumen 11.1 m² Brennfläche besitzt.

Jede Gruppe von zwei Brennräumen wird von Feuer gasen umspült, welche von einem gemeinschaftlichen Gas er zeuger herkommen.

Die brennenden Generatorgase treten in vier Kanäle, welche die Hauptrichtung der Röstmuffel unter einem rechten Winkel kreuzen, sich dann vereinigen um nach auf wärts zu gehen, in einen Kanal einzubiegen, der über dem vorderen Teil des Ofens entlang und dann nach dem Schornstein führt.

Der Ofen ist oben eingeebnet und mit einer Um fassung versehen, um die Zinkblende, welche nur in Form von feinem Pulver angewendet werden kann, darauf vor trocknen zu können.

Dieselbe wird durch die sonst verschlossen gehaltenen Trichter von der heißesten Stelle aus in den Ofen gebracht.

Da das Abrösten nur dann vollkommen gelingt, wenn die Röstluft heiß ist, so tritt die kalte Luft durch ein Rohr in einen kleinen heißen Kanal ein, in welchem sie bis nach hinten geht, dort umkehrt und in geschützter Weise in die Fallöffnung für die Abbrände mündet, von wo sie aufsteigt und der Reihe nach durch alle Röstmuffeln hindurchgeht, sich mit der schwefligen Säure anreichernd.

Die Röstgase treten aus den Öfen in einen großen und hohen Kanal ein, der gleichzeitig die Staubkammer ersetzt.

Zur völligen Abröstung von Zinkblende muß diese mindestens 48 Stunden im Ofen bleiben.

Damit sich kein Zinksulfat bilde, welches durch indirekte Hitze nicht zersetzt werden kann, darf die Hitze in der ersten Muffel im Ofen nicht unter 575°C sinken.

Bei reichen Erzen ist die mittlere Muffel am heißesten, bei armen herrscht die höchste Temperatur unten.

Im allgemeinen beträgt die Hitze in der ersten Muffel 690°C in der zweiten und dritten $750\text{--}900^{\circ}\text{C}$.

Betrieb und Ingangsetzung der Öfen.

Um einen Ofen in Gang zu setzen, in welchem roher Schwefel zur Verbrennung gelangt, wird die Platte zuerst durch ein kleines Feuer von Holzspänen bei offener Türe nur soweit angewärmt, daß der eingebrachte Schwefel sich entweder von selbst oder durch Berührung mit einem glühenden Eisen entzündet.

Der Luftzutritt wird durch mehr oder weniger weites Öffnen der Türe reguliert, wenn nicht eine besondere Öffnung für Zutritt von Luft angebracht ist.

Bei Anfang der Operation, also bei mit Luft gefüllten Kammern, wird der Schieber in dem Gasableitungsrohre nach demselben nur langsam, nach und nach, geöffnet, um die Luft aus den Kammern besser austreiben zu können.

Befindet sich der Ofen bereits im vollen Gange und soll derselbe von frischem beschickt werden, so wird die Türe gehoben, die Salpetertöpfe (wenn mit solchen ge-

arbeitet wird) mittels einer Gabel herausgehoben und die Asche mit einer Krücke herausgescharrt, worauf man die früher bereits abgewogene Menge Schwefel einwirft und sofort die Türe schließt.

Vor diesem Vorgang ist aus den Salpeterköpfen der flüssige Inhalt entleert worden, worauf man diese mit der nötigen Menge Salpeter und Schwefelsäure beschickt, und nachdem die Verschlusstür des Ofens gehoben, mittels einer Gabel auf den jetzt im Brand stehenden Schwefel stellt.

Es ist einleuchtend, daß in dieser Weise ein großer Überschuß von Luft in die Kammern gelangt, wodurch der Betrieb nachteilig beeinflusst wird.

Was die Stückkiesöfen anbelangt, so dürfen keine größeren Stücke, als früher schon erwähnt worden ist, zur Verwendung kommen, weil sich dieselben während des Röstens zu stark erhitzen und schlacken.

Außerdem brauchen dieselben zu lange Zeit, um bis in den Kern abzurösten.

Ebenso dürfen keine feuchten Kiese angewendet werden, weil sich sonst beim Rösten statt der schwefligen Säure schwefelsaure Salze bilden würden, welche in der Hitze Schwefelsäureanhydrid abgeben, welches Feuchtigkeit aufnimmt und sich schon vor den Kammern, in den Leitungskanälen, in Form von Schwefelsäure kondensiert und diese zerstört.

Feinkies kann mit Stückkies nur in gewissem Verhältnisse mit verarbeitet werden, wenn man den freien Durchgang der Luft durch die Ofenbeschickung nicht hemmen will.

Nach Langes Erfahrungen darf die Menge des Feinkieses $7\frac{1}{2}\%$ des Stückkieses nicht übersteigen; wenn daher z. B. die gesamte Charge 350 kg beträgt, so läßt man 325 kg als grobes und 25 kg als feines hinlegen, und chargiert in der Art, daß man erst den Stückkies einwirft und dann erst das feine in der Weise, daß der Arbeiter es mit der Schaufel nach den Seiten und nach hinten, an die Rückwand des Ofens, wirft, dort ausbreitet, jedoch

den größten Teil der Oberfläche, namentlich aber die Mitte davon frei hält.

Überhaupt muß stets der Kiez im Ofen nach jedem Einwurf derartig mit dem Haken bearbeitet werden, daß der Kiez an den Seitenwänden und der Rückwand höher liegt als in der Mitte.

Schlieche, feines Erzpulver, darf überhaupt in einem Stückkiesofen für sich allein oder in Gemeinschaft mit Stückkiesen nicht verarbeitet werden; zu diesem Zwecke eignen sich die Plattenöfen.

Ist jedoch von dem Schliech zu wenig vorhanden, und soll derselbe verarbeitet werden, so muß man denselben mit hinreichender Menge Ton und Wasser zu einem plastischen Brei anmachen und daraus runde Kugeln (Bälle, Klütten, Klöße) formen, welche dann im gewöhnlichen Pyritofen mit Stückkies zusammen chargiert werden, und zwar in dem Verhältnisse und in der Art, wie bei Verwendung von Feinkies bemerkt worden ist.

Soll ein Stückkiesofen in Betrieb gesetzt werden, so wird derselbe einerseits von den Kammern abgeschlossen, indem man den Schieber in dem Abzugskanale für Gase senkt, während andererseits derselbe mit dem Schornstein in Verbindung gebracht wird.

Hierauf wird der Ofen mit Abbrand, wenn solcher vorhanden, oder mit so großem Kiez und Steinen, daß diese beim Drehen der Roste durchfallen können, gefüllt bis zu jener Höhe, bis zu welcher die Charge gewöhnlich aufliegt.

Man häuft nun gewöhnliches Heizmaterial, am besten Koks, auf die Oberfläche der Füllung und zündet es an.

Das Feuer wird so lange unterhalten, bei offener Arbeitstür, bis die oberste Ofenfüllung rotglühend geworden ist und der Ofen selbst so heiß, daß der eingebrachte Kiez in wenigen Minuten sich entzündet und weiter brennen kann.

Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so werden die Roste der Feuerung gezogen und die gewöhnliche Pyritcharge aufgebracht.

Sowie dieselbe im vollen Brennen ist, wird die Arbeitstüre und der Schieber nach dem Schornstein geschlossen, jener nach dem Gaskanal geöffnet, so daß die Gase nach den Kammern strömen können.

Sind weitere Kieselöfen vorhanden, so breitet man auf dem Rost des in Betrieb stehenden Ofens eine starke Lage kühler Abbrände aus, und trägt glühende Abbrände aus einem anderen Ofen ein, welchem man frische Kiese zufügt.

Ist der Ofen im vollen Gange, so muß derselbe täglich mehrere Male mit sehr starken Brechstangen durchgearbeitet werden, namentlich wenn die Füllung nicht in der angedeuteten Weise, sondern ungleichmäßig verteilt, im Ofen sich vorfindet, ebenso muß das Schütteln der Roste in den bestimmten Zeiträumen genau und gleichmäßig ausgeführt werden.

Die Menge des Kiesel, welche ein Ofen im Laufe von 24 Stunden zu verarbeiten vermag, muß durch Versuche ermittelt werden; ein Mehr oder Weniger ruft Störungen im Betriebe hervor.

Werden größere Chargen aufgebracht, so schlackt der Ofen; wird zu wenig beschickt, so wird derselbe kalt.

Wird der Ofen beschickt, so bleibt derselbe nach dem Einwurf zunächst ganz schwarz; erst allmählich zeigen sich blaue Flämmchen, welche immer größer und lebendiger werden bis schließlich die ganze Oberfläche in vollem Brande steht.

Nach Verlauf von einigen Stunden werden die Flammen immer seltener, bis sie später ganz verschwinden und die ganze Oberfläche hell rotglühend erscheint; nach und nach wird dieselbe schwächer, so daß die Glut oberflächlich gar nicht sichtbar wird, sondern sich erst dann zeigt, wenn die Masse gerührt wird.

Ein praktisches Zeichen, daß der Ofen nicht zu heiß sei, um wieder chargiert zu werden, besteht darin, daß man mit Schwefel an die Ofentüre Striche macht.

Entzünden sich diese, so ist der Ofen noch zu heiß, und es muß mit dem Drehen der Roststäbe und Dechargieren des

Abbrandes noch gewartet werden; bleiben die Striche stehen, so ist der Ofen kalt genug, um mit dem Chargieren beginnen zu können.

Was die Luftzuführung anbelangt, so darf weder zu viel noch zu wenig Luft angewendet werden.

Läßt man zu wenig Luft zu, sei es, daß nicht genug Löcher in der Aschenfalltüre offen sind; oder daß nicht genug weit der Schieber im Fuchs gezogen ist; oder daß die Abzugsrohre durch Flugstaub verstopft sind; oder daß im ganzen Kammerstrome aus irgend welcher Ursache nicht genügend Zug vorhanden ist; oder daß die Kiegeschicht im Ofen zu tief ist: so wird sich lokal größere Hitze entwickeln, der Schwefel wird nicht verbrennen, sondern als solcher sublimieren und sich in den Zugskanälen, Flugstaubkammern, dem Glover-Turm, ja selbst in den Kammern absetzen, anderseits wird, namentlich Eisenkies, zu mehr oder minder großen Schlackenklumpen, den »Sauen«, zusammensintern, welche nicht nur nicht ausbrennen, sondern auch frischen Pyrit mit einschließen.

Dadurch entsteht nicht nur Verlust an unverbranntem Schwefel, sondern die Verbrennungszone wird weiter nach unten verlegt, die Hitze wird immer größer, der Pyrit fällt beim Dechargieren der Abbrände zum Teile im rohen Zustande mit durch.

Anderseits nähern sich die Sauen immer mehr und mehr dem Roste und würden denselben ganz verstopfen, wozu man es jedoch unter keinen Umständen kommen lassen darf; man verhütet diesen Übelstand dadurch, daß man an die Seitenwände kleinere Kiese schüttet, damit der Hauptzug nach der Mitte geleitet wird.

Um sich zu überzeugen, ob Sauen vorhanden sind, muß deshalb unbedingt vor dem Dechargieren die Oberfläche des alten Erzes mittels einer schweren Stange, aus bestem zähen Eisen von etwa 4 m Länge und 50 mm Durchmesser, gut durchgearbeitet werden. Man kann dann konstatieren, ob Sauen vorhanden sind oder sich zu bilden anfangen, in welchem Falle dieselben mittels Haken

an die Oberfläche gebracht und durch die Arbeitstür herausgezogen werden müssen.

Haben sich die Sauen schon tiefer gesenkt, wodurch sie auch größer geworden sind, so ist ihre Entfernung schon eine schwierigere und sogar anstrengende, weil sich dann mehrere Arbeiter beteiligen müssen, wenn man es nicht vorzieht, den Ofen aus dem Betriebe auszuschalten und ganz zu dechargieren.

Ist an dem ungenügenden Luftzutritt die Tiefe der Kieselchicht im Ofen schuld, so muß diesem durch Vergrößerung oder Verminderung der Kieselchicht abgeholfen werden.

Der Vertikalabstand zwischen Kofe und Arbeitstür ist nicht gleich für alle Kiesel; fast jede Kieselart verlangt einen ihren Eigenschaften entsprechend gebauten Ofen.

Man kann armen Kiesel eher in einem flachen, als einen reichen Kiesel in einem tiefen Ofen brennen.

Ein Hauptanzeichen für ungenügenden Zug in den Öfen besteht in dem Herausblasen von Gas aus allen Ofenrizen, und dem Kofe, namentlich aber und im stärksten Grade beim Öffnen aus der Arbeitstür, aus welcher das Gas massenhaft herausbringt, was nicht nur materiellen Verlust bedeutet, sondern wodurch auch die Arbeiter und die Nachbarschaft belästigt werden.

Läßt man zuviel Luft zu, so gelangt von derselben zuviel in die Kammern, wodurch Störungen im Betriebe hervorgerufen werden.

Der Luftzug ist gerade richtig, wenn bei Öffnung des Beobachtungsschieberchens in der Arbeitstüre weder Gas noch Flammen aus demselben herausdringen, die Flammen im Ofen senkrecht und ruhig aufsteigen und nicht sichtbar dem Fuchse zustreben, bei aufgemachter Türe nach dieser hin sich wenden.

Die Regulierung der Luftströmung erfolgt nach Umständen vor oder hinter dem Kofe.

Für gewöhnlich reguliert man vor dem Kofe, zu welchem Zwecke in der Türe des Aschenraumes (Kellers) entweder ein 30—40 mm weiter Schliß eingeschnitten wird,

der mit einem dichtschließenden Schieber geschlossen werden kann, oder durch ausgebohrte Löcher in der Aschenfalltüre welche durch Pflöcke verschlossen werden können.

Unmittelbar nach Aufgabe einer neuen Charge braucht der Ofen in der ersten halben oder vollen Stunde nicht viel Luft.

Fängt die Schicht an zu brennen, so muß man mehr Luft zulassen, dabei aber stets in Betracht ziehen, daß die Flämmchen, wie bereits erwähnt, senkrecht aufsteigen und beim Öffnen des Schieberchens im Beobachtungsröhre diesem sich zuneigen.

Sowie sich noch spärlich Flammen auf der Oberfläche zeigen, sperrt man den Luftzutritt fast ganz ab und überläßt den Ofen sich selbst.

Zwei Stunden vor jener Zeit, welche erfahrungsgemäß ermittelt ist, um den Ofen mit frischem Material zu versehen, wird die Arbeitstüre geöffnet, der Ofeninhalt mit einem Haken bis zur Tiefe von 80—100 mm gut durchgearbeitet, die Sauen, wenn sich solche bilden sollten, herausgezogen.

Zeigen sich während dieser Manipulation in größerer Zahl kleine blaue Flämmchen, was eine unvollkommene Abrostung andeutet, so muß mehr Luft zugelassen werden.

Ist die Zeit abgelaufen (12 oder 24 Stunden), so schließt man den Zutritt der Luft völlig ab, öffnet nur die schmalen Türen für die Roststäbe und dreht je einen um den andern zwei- oder dreimal hin und her, wobei der Arbeiter durch die Arbeitstüre nachsehen muß, ob die Schicht gleichmäßig niedergeht.

Durch Übung und Erfahrung wird der Arbeiter stets soviel ablassen, als nötig ist.

Hierauf wird mit möglichster Schnelligkeit die bereits vor dem Ofen handlich liegende Charge, Stück- und Feinkies, jedes besonders, eingetragen, und zwar in der Weise, daß der Grobkies zuerst und hierauf der Feinkies eingeworfen wird, in der Weise, wie dieses bereits früher beschrieben worden ist.

Alle die vorbemerkten Manipulationen müssen mit größter Schnelligkeit ausgeführt werden, damit nicht zuviel Luft durch die Arbeitstüren in den Ofen eintreten kann.

Eines der wichtigsten praktischen Kennzeichen für den Ofengang ist folgendes:

Ein im richtigen Gange befindlicher Kieselofen muß, von außen angefühlt, in seinem oberen Teile, etwa 150 mm unterhalb der Arbeitstür, so heiß sein, daß man die Hand darauf nicht ertragen kann; weiter unten muß er kühl, und unmittelbar über dem Roste unter allen Umständen kalt oder höchstens lauwarm sein.

Ist der Ofen unten heiß, so ist dies ein Zeichen von ungenügendem Zuge, hervorgerufen durch zu große Chargen von Stückkies oder von zuviel Feinkies im Ofen, wodurch die Zwischenräume verstopft werden.

Wenn die Charge an Stückkiesen zu groß ist, so kann dieselbe verkleinert werden.

Unter allen Umständen muß man mehr Luft in den Ofen streichen lassen, die Chargen später als gewöhnlich machen, den eingebrachten Kies an die Wände bringen, damit die Mitte der Beschickung frei bleibe; eventuell nimmt man die oberste glühende Kiesel-schicht heraus, bringt sie in einen anderen Ofen oder läßt etwas abkühlen.

Durch dieses Verfahren erhält man im Ofen eine niedrigere Kiesel-schicht, durch welche die Luft leichter streichen kann.

Am vorteilhaftesten erweist es sich, einen oder zwei Tage lang kleinere Chargen zu machen.

Es dauert gewöhnlich 1—2 Tage, ehe ein Ofen wieder auf die Normaltemperatur zurückgeht.

Geht der Ofen, aus irgend welcher Ursache immer, zu heiß, so werden sich stets Sauen bilden, und alle jene Umstände eintreten, wie solche schon an einer anderen Stelle beschrieben worden sind.

Geht der Ofen zu kalt, d. h. die frischen Chargen entzünden sich schwierig, so kann dieses entweder an zu viel oder zu wenig Zug liegen, oder daran, daß große Sauen

am Kofte liegen, oder daß die Chargen zu klein sind; diesem letzteren Fehler läßt sich leicht durch Vergrößerung der Chargen abhelfen.

Hat sich der Ofen infolge zu wenig Zug aber soweit abgekühlt, was nur infolge grober Fahrlässigkeit während des Betriebes erfolgen kann, daß sich der frische Pyrit nicht mehr entzünden will, dann bleibt nichts anderes übrig, als einige Schaufeln hellrot glühenden Kiesel aus einem anderen Ofen auf den Kiesel zu werfen, um den frischen Kiesel in Brand zu setzen.

Ein Holzfeuer oder glühende Kohlen oder Koks dürfen unter keinen Umständen angewendet werden.

Ist der Ofen kalt geworden, infolge allzu großen Zuges, so bedeutet dies Verlust an Salpeter und Schwefelsäure.

Die Luft in zu großer Menge wirkt abkühlend auf die Gase, welche nur in warmem, beziehungsweise heißem Zustande auf- und gegeneinander reagieren können.

In solchem Falle muß man die sämtlichen Luftlöcher so lange zugelegt halten, bis man sich durch Beobachtung der Flammen im Ofen überzeugt hat, daß derselbe richtig arbeitet.

An der Flamme im Ofen erkennt man viel rascher und sicherer, ob das richtige Verhältnis zwischen Luft und Schwefel im Ofen vorhanden ist, als durch die Analyse des Röstgases, womit jedoch nicht gesagt sein soll, daß diese unnütz sei und nicht vorgenommen werden sollte, im Gegenteil, diese läßt sich gar nicht umgehen und ist unbedingt nötig behufs Beurteilung des weiteren Prozesses in den Kammern.

Das Beschießungsquantum für jeden einzelnen Ofen und Pyritsorte schwankt nur in sehr engen Grenzen; durch Vergrößerung oder Verminderung der ermittelten Menge bei der Chargierung kommt man in die Gefahr, den Ofen entweder heiß oder kalt laufen zu lassen.

Ist es aus irgend welchem Grunde notwendig, die Chargen kleiner zu machen, so ist es vorteilhafter, einige

Öfen ganz aus dem Betriebe auszuschalten, während die übrigen in üblicher Weise beschickt werden.

Das Ausschalten geschieht in der Art, daß man alle Zugänge und Schieber dicht mit Lehm verchiert, so daß keine Luft von außen Zutreten kann.

In dieser Weise behandelt, bleiben die Öfen bis gegen eine Woche lang so heiß, daß nach Einbringen einer neuen Charge und Luftzutritt die letztere sich leicht und ohne jede weitere äußere Zuhilfenahme entzündet.

Gut abgeröstete Pyrite sind leicht, porös, angeschwollen, an einigen Stellen geborsten und besitzen eine rote (Eisenerze) bis schwarze (kupferhaltige Riese) Farbe.

Beim Zerschlagen mit dem Hammer darf kein Kern von ungeröstetem Riese sichtbar sein, weil sonst dieses auf schlechte Abrostung deuten würde; dieses letztere ist auch der Fall, wenn in den Abbränden viele Sauen (Schlacken) gefunden werden.

Bei normalem Gange sollen die Abbrände von Eisenerzen nicht mehr wie $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ % Schwefel enthalten.

Abbrände von Kupfererzen, welche später auf nassem Wege zur Verarbeitung kommen, sollen 4—6% Schwefel enthalten.

Die Inbetriebsetzung eines Plattenofens (Mälétra=Ofens, Stagen=Ofens) und Führung desselben während des Brandes ist eine einfachere und leichtere, weil man es hier mit einem gleichmäßigeren Materiale, sowohl was Größe der Stücke, wie auch der Qualität zu tun hat und dieses sich in wenig hoher Schicht ausgebreitet befindet, so daß dasselbe vollständig ausbrennen kann.

Vor allem muß ein solcher Ofen sehr vorsichtig ausgetrocknet werden, indem man denselben direkt mit dem Schornstein verbindet, nachdem man vorher die Verbindung nach der Kammer, durch Schließen des Schiebers im Gasableitungsröhre, unterbrochen hat.

Auf der unteren Platte wird zuerst Feuer angemacht und dieses so lange unterhalten, bis alle Platten, der ganze Ofen, zum dunklen Rotglühen erhitzt worden ist; ein Er-

hitzen desselben auf lichte Rotglut ist nicht notwendig, sogar schädlich.

Manche Öfen sind sogar mit einem besonderen kleinen Herd zum Anheizen versehen, der später nicht mehr benützt wird, denn der verbrennende Feinkies liefert genug Wärme, um den Röstprozeß zu unterhalten.

Sobald die Platten dunkelrot glühend geworden sind, beschickt man die oberste mit einer ganz dünnen Lage Kies, welcher sogleich zu brennen beginnt.

Nach 2—3 Stunden schiebt man den brennenden Kies auf die zweite Platte, breitet ihn dort aus und beschickt die oberste Platte mit einer etwas stärkeren Post.

Das Verfahren kann man dadurch verkürzen, daß man die erste, dritte und selbst fünfte Platte mit etwas Pyrit beschickt, wobei man die Menge so klein wählt, daß mehrere solcher Posten sich auf den Platten ansammeln können, ehe man genötigt ist, sie auf die unterste Platte oder in den Raum für Abbrände zu ziehen.

Sobald alle Platten voll sind, kann man die Verbindung mit dem Glover-Turm sogleich herstellen und den Kanal nach dem Schornstein abschneiden.

Von jetzt an fängt der normale Gang an.

Chargiert wird alle 4—6 Stunden; diese Arbeit muß sehr rasch vor sich gehen, um keinen Überschuß an Luft in den Öfen eintreten zu lassen.

Die Hauptarbeit der Röstung findet auf der zweiten und dritten Platte von oben statt.

Bei normalem Gange eines sechsplattigen Ofens, wie solche jetzt zumeist Verwendung finden, muß man während des Abstiches von der ersten, obersten, Platte auf die darunter liegende zweite, auf der obersten purpurrote Flammen sehen, auf der zweiten Platte sind die Flammen lichtrot, auf den folgenden schwächer gefärbt; die hintere Fläche der fünften Platte erscheint beim Tageslicht bereits dunkel, während in der Nacht dieselbe im glühenden Zustande gesehen werden kann, und zwar infolge des von der vierten Platte hierherfallenden Lichtes; die sechste Platte ist gänzlich dunkel.

Die Röstgase verlassen den Ofen mit einer Temperatur von durchschnittlich 330°C ($300\text{--}400^{\circ}\text{C}$), mit $7\frac{1}{2}$ bis $8\frac{1}{2}$ Volumprozenten schwefliger Säure.

Bei großem Zug werden die oberen Platten zu heiß, die unteren zu kalt, bei kleinem Zug umgekehrt.

In beiden Fällen fangen an sich Schlacken (Sauen) zu bilden, und zwar nimmt diese Schlackenbildung auf der zweiten Platte ihren Anfang, wodurch die Beschickung schlecht abbrennt.

In diesem Falle wird durch teilweises Öffnen der Arbeitstüre dieser Platte etwas Luft eingelassen oder beim Chargieren ein Zusatz von Abbrand gegeben.

Am besten ist es, von unten nur soviel Luft zuzuführen, als zur Beendigung des Abbrandes nötig ist, die übrige Menge Luft durch die obere Öffnung einstreichen zu lassen.

Die Zuführung der nitrosen Dämpfe erfolgt gewöhnlich durch Salpetersäure in der ersten Kammer oder durch einen besonderen Salpeterofen.

Die Abröstung gelingt bis auf $3\text{--}1.5\%$ Schwefel in den Abbränden.

III. Der Glover-Turm.

Der Glover-Turm ist eine Bleikammer, welche dazu bestimmt ist:

1. Die nitrose Säure aus dem Gay-Lussac zu denitrieren;

2. Schwefelsäure zu erzeugen;

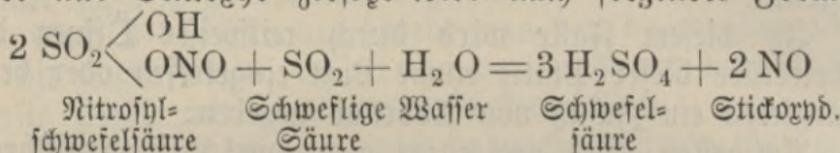
3. die Kammerensäure (von $50\text{--}55^{\circ}\text{Bé}$) auf 60 bis 61°Bé zu konzentrieren;

4. die Röstgase auf $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ abzukühlen, und

5. endlich die neu zuzuführende Salpetersäure, beziehungsweise Lösung von Chilisalpeter, ohne allen besonderen Apparat in die Kammern einzuführen, indem man sie einfach zusammen mit der Nitrose durchlaufen läßt; ehe die Säure unten ankommt, ist sie völlig denitriert, ebenso wie die Nitrose selbst.

Würde man nur Nitrose durch den Glover-Turm laufen lassen, so würde man derselben nicht alle Stickstoffverbindungen entziehen, es würden noch immer etwa 0.2% Salpetrigsäureanhydrid in derselben zurückbleiben.

Der chemische Vorgang im Glover-Turm besteht hauptsächlich darin, daß die Nitrose, welche im Gay-Lussac-Turm gebildet wird, aus Nitrosylschwefelsäure besteht, die bei Einwirkung von schwefliger Säure und Wasser in Schwefelsäure und Stickoxyd zerlegt wird nach folgender Formel:



Es entstehen, wie aus der Formel zu ersehen ist, aus 1 Teil schwefliger Säure und 2 Teilen Nitrosylschwefelsäure 3 Teile Schwefelsäure; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen auch noch manche andere Reaktionen eintreten können, welche einen Salpeterverlust hervorrufen.

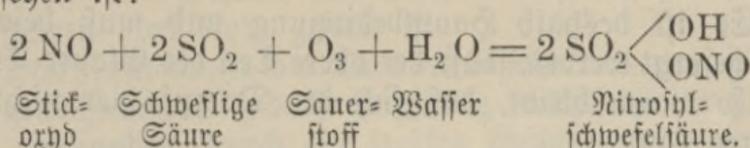
Die in den Glover-Turm aus den Öfen strömenden heißen Gase, sowie die Reaktionswärme sind so hoch, daß ein Teil des die Nitrose bildenden Wassers so hoch erwärmt wird, um sich in Dampfform zu verwandeln.

Dadurch werden nicht nur die Gase abgekühlt, sondern die auf den Glover-Turm folgende erste Kammer mit Wasserdampf versorgt.

Die denitrierende Wirkung des Glover-Turmes wäre eine unvollständige, wenn nicht mit derselben die Konzentrierung der Kammerensäure verbunden wäre, da die Denitrierung nicht bloß durch schweflige Säure, sondern gleichzeitig auch durch Verdünnung mit Wasser erfolgt.

Die Denitrierung und gleichzeitige Bildung der Schwefelsäure geht hauptsächlich in dem unteren Teile des Turmes vor sich, weil hier die größte Temperatur herrscht, neben einem Überschuß an Wasser und ungenügender Menge Sauerstoff; während in dem oberen Teile des Turmes die entgegengesetzte Reaktion beobachtet wird; das im unteren Teile gebildete Stickoxyd und die gasförmige schweflige Säure

bilden unter Einwirkung von Luft und Wasserdampf wiederum Nitrosylschwefelsäure, wie aus nachfolgender Gleichung zu ersehen ist:



Selbstverständlich kann diese Reaktion auch in dem unteren Teile des Glover-Turmes vor sich gehen, aber die Verhältnisse für diese Reaktion sind in dem oberen Teile des Turmes bedeutend günstiger zur Überführung des Stickoxydes in Nitrosylschwefelsäure als in dem unteren, da hier ein Überschuß an Sauerstoff, konzentrierterer schwefligen Säure und eine verhältnismäßig niedere Temperatur vorhanden sind.

Im Glover-Turm werden 17—19% aller jener Schwefelsäure erzeugt, welche das ganze Kammer-System liefern kann; bei Verwendung höherer Türme kann die Erzeugung bis fast auf 25% gesteigert werden, von welcher jedoch jene Menge von Schwefelsäureanhydrid abgezogen werden muß, die sich bereits in den Öfen bildet und für gewöhnlich mit 9% angenommen wird.

Infolgedessen kommen noch immer 9—16% auf Rechnung des Glover-Turmes.

Nach Sorel bildet die Zone, welche im Glover-Turm denitriert, zweihundertmal mehr Schwefelsäure, als der gleiche kubische Raum in den Kammern.

Je konzentrierter die Schwefelsäure ist, um so breiter ist die Denitrierungszone im Glover-Turm und um so mehr bildet sich Schwefelsäure in demselben.

Je verdünnter die Nitrose, um so weniger wird Schwefelsäure erzeugt, weil dann die Denitrierung nach der oberen Zone verlegt wird, wo das Stickoxyd aus der Reaktion tritt, ohne daß ihm Gelegenheit geboten würde, Nitrosylschwefelsäure zu bilden.

Diese unerwünschte Erscheinung tritt auch dann ein, wenn der Glover-Turm so kalt geworden ist, namentlich in

den oberen Teilen, daß sich die Wasserdämpfe hier zu Wasser kondensieren, wodurch die aufgebrachte Nitrose stark verdünnt wird.

Es ist deshalb Hauptbedingung und muß besonders dafür gesorgt werden, daß der obere Teil des Glover-Turmes stets so warm bleibt, daß sich der Dampf hier nicht kondensieren kann.

Infolge dieses empfiehlt es sich, den Glover-Turm nicht sehr hoch aber sehr breit zu machen, und den oberen Teil desselben durch Wärmeschutzmasse oder andere Vorrichtungen vor Wärmeverlust beziehungsweise Abkühlung zu schützen, sowie eine so hoch wie möglich konzentrierte Nitrose und Salpetersäure zu verwenden.

Ist jedoch der Glover-Turm dazu bestimmt, den Betrieb zu vergrößern nicht aber die Nitrose zu konzentrieren, dann kann man verdünntere Säure verwenden und die Denitrirung bei niedrigeren Wärmegraden vor sich gehen lassen.

Ob dieses letztere empfehlenswerter sei, als ersteres, soll unentschieden bleiben; unter allen Umständen wird die konzentrierte Schwefelsäure die Stickstoffoxyde aus dem Gay-Lussac aufnehmen.

Die Säure soll aus dem Glover mit etwa 61° Bé und einer Temperatur von 120 — 130° C abfließen; das oben aus dem Turm abweichende Gas hat 50 — 80° C; es soll wo möglich nicht über 60° C haben und ist dann eine Abkühlung der in die Bleikammer führenden Leitungsröhre ganz überflüssig.

Bemerkt sei hier, daß der Glover-Turm nicht mehr mit Vorteil anwendbar ist, wenn die Temperatur der Röstgase bei ihrem Eintritt in den Apparat unter 200° C herabsinkt, und daß dort, wo Stagenöfen im Betriebe sind, vor dem Glover-Turm eine Staubkammer vorhanden sein muß.

Ursprünglich gab man dem Glover-Turm einen quadratischen, oblongen oder elliptischen Querschnitt und machte das Gerüst aus Holz; jetzt zieht man es vor, demselben einen runden Querschnitt zu geben und das Gerüst aus Gußeisen zu konstruieren.

Der Glover-Turm ist überhaupt eine Bleikammer, deren Wände durch ein äußeres Gerüst gehalten werden, und welche im Innern zum Schutze des Bleies mit säurefesten Steinen, Flintsteinen oder Koks gefüllt ist.

Das Fundament des Turmes besteht aus zwei Pfeilern von gewöhnlichem, jedoch sorgfältig ausgeführtem Mauerwerk, verbunden durch ein starkes Gewölbe und verankert durch Eisenbahnschienen und Zugstangen.

Es ist bedeckt mit einem 3 mm starkem Bleiblech, dessen Ränder aufgebogen sind, zu dem Zwecke, um bei etwaigem Leckwerden des Turmbodens die Säure nicht in das Mauerwerk gelangen zu lassen.

Das Gerüste, innerhalb welchem der Turm aufgebaut ist, trägt die nötigen Sammelgefäße, oder ein einziges Gefäß, welches durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilt ist; von denen der eine die Nitrose und der andere die Kammer-säure aufnimmt; jedes derselben ist mit einem Auslaßventil und einem Überlaufrohr versehen, von denen das eine auf den Säureverteiler, das andere direkt auf die Turmdecke führt.

Die Turmdecke ist auf Bohlen aufgehängt, welche quer über Schwellen gelegt sind; starke, abwechselnd auf beiden Seiten der Bohlen angenagelte Laschen halten die Decke fest.

Dieselbe ist nach innen vertieft, so daß die auf sie fließende Säure nicht über den Rand des Turmes herunterlaufen kann, sondern entweder durch den hydraulischen Verschluß des Mannloches oder durch ein besonders angebrachtes Schwanenhalsröhrchen in das Innere des Turmes läuft.

Der Turm selbst ist aus 6 mm, der Boden aus 15 mm starkem Bleiblech, gewöhnlich 6—7,5 m, auch 9—10 m hoch.

Der Turm wird mit besten, hartgebrannten, säurefesten Formsteinen ausgefüllert; diese Fütterung wird unterhalb des Koftes, auf welchen die Füllung zu liegen kommt, 685 mm stark ringsum gemacht und so gelagert, daß zwischen dem Futter und den Bleiwänden ringsum ein Zwischenraum von 8 mm frei bleibt.

Für das Gaszuleitungsrohr wird eine Öffnung überwölbt, besser ist es jedoch, an Stelle dieses einen Kofst aus

mehreren auf hoher Kante stehenden Tonfließen zu errichten; jedenfalls ist auch das Gewölbe, wenn es vorhanden ist, nach oben zu einem planen Kofst aufzubauen.

Das Futter des Turmes setzt sich noch auf etwa 1.3 m Höhe in einer Stärke von 450 mm fort, hat dann auf 2.4 m Höhe nur 350 mm Stärke und darauf bis nach oben hin nur 225 mm Stärke.

Die Ausfütterung des Turmes sowie auch das Gewölbe muß absolut trocken, ohne Anwendung irgend eines Mörtels gemauert werden, weshalb es sich empfiehlt, sämtliche Ziegel der Fütterung und die Formsteine des Gewölbes abzuschleifen, so daß nur minimale Fugen bleiben können.

Die Füllung der Turmes besteht aus Feuersteinbrocken, welche durch Salzsäure von allen löslichen Teilen befreit worden sind, oder aus säurefesten Ziegelbrocken, säurefesten Tonkugeln oder ähnlichem Material, welche die Verteilung des ausströmenden Gases sowie der herunterrieselnden Flüssigkeit hervorrufen.

Von der Verwendung von Kofst hat man, wenn es möglich ist, Abstand zu nehmen, da dieselben sehr bald morsch werden, zerfallen und den Zug verstopfen, ja man ist der Gefahr ausgesetzt, daß bei etwaigem Leergehen des Turmes derselbe Feuer fängt und ausbrennt.

Ganz zu oberst der Füllung kommen einige Fliesen zu liegen, um die einfließende Säure herumspritzen zu lassen, ehe sie an das Füllungsmaterial gelangt.

Als Säureverteiler werden fast überall die bekannten Reaktionsräder angewendet.

Für die Größe, die man dem Glover-Turm für ein bestimmtes System zu geben hat, gibt es bis jetzt keine Regel; man nimmt jedoch an, daß je 1000 kg täglich chargierten Schwefels (schwefelhaltiges Material auf diesen umgerechnet) 15 m³ des Glover-Turmes, innerhalb des Bleies gemessen, benötigen; einzelne finden es am vorteilhaftesten den Glover-Turm so groß zu bauen, daß sein Inhalt innerhalb des Bleies gleich 2% des Kammerraumes sei.

Wenn man dem System einen Teil der Kammer säure als solche entzieht, so kann der Glover-Turm kleiner sein, als wenn die ganze Erzeugung auf 60° Bé konzentriert werden soll.

Manche ziehen es vor, an Stelle eines einzigen großen Glover-Turmes, deren mehrere kleinere zu bauen, sie aber dann aufs äußerste anzustrengen.

Es ist bekannt, daß die Einführung der nitrosen Dämpfe in die Kammern, außerhalb derselben, durch Zersetzung von Natronsalpeter mittels Schwefelsäure in den Schwefelöfen selbst oder in eigens dazu eingerichteten Öfen erfolgt, oder aber daß flüssige Salpetersäure in das Innere der ersten Kammer eingeführt wird.

Hierdurch werden indessen nur die unvermeidlichen Salpeterverluste gedeckt, während die im System zirkulierende Menge nitroser Dämpfe durch Denitrirung nitroser Säure im Glover-Turm dem System zugeführt werden.

Zu diesem Zwecke wird die aus dem Gay-Lussac-Turm abfließende Nitrose, in der Regel mit Kammer säure auf 58° Bé verdünnt und in feinverteilter Form der Wirkung der heißen Röstgase aus den Pyritöfen ausgesetzt, wobei man gleichzeitig Salpetersäure von mindestens 36° Bé eilaufen läßt.

In einzelnen Fabriken wird zum Verdünnen der Nitrose die Bodensäure der letzten Kammer verwendet, zu welchem Zwecke man dieselbe mittels eines Bleirohres in die Meßgefäße laufen läßt in einer solchen Menge, daß die Säure in dem letzteren 58° Bé zeigt.

Man reguliert den Strom je nach dem Grade der Denitrirung und der Konzentration, welche die unten am Glover-Turm ablaufende Säure zeigt.

Je mehr man Kammer säure durchlaufen läßt, um so leichter wird die völlige Denitrirung; je weniger Kammer säure man nimmt, um so konzentrierter wird die Säure unten vom Glover-Turm ablaufen.

Je reicher die Röstgase an schwefliger Säure und je heißer dieselben (bis 300° C) sind, um so konzentriertere

und ganz denitrierte Säure wird man erhalten; arme Röstgase, sowie solche, welche große Flugstaubkammern passieren müssen, denitrieren zwar auch vollständig die Nitrose, liefern aber eine weniger starke Ablasssäure.

Bemerkt sei hier, daß der Glover-Turm sich dazu eignet, Mischungen von Salpeter- und Schwefelsäure, (Abfall von der Nitrocellulose-, Nitroglyzerin-, Nitrobenzol-Fabrikation und anderen ähnlichen Fabrikationen) an Stelle von Salpetersäure benützen zu können und so die in diesen enthaltenen Stickoxydverbindungen zu verwerten; die Säuremischung wird vollständig denitriert.

Nur muß man, namentlich bei der Abfallssäure von Nitroglyzerin, für die sorgfältigste Entfernung aller Öltröpfchen sorgen.

Als Nachteil beim Glover-Turm kann man die größere Verunreinigung der Säure mit Eisen ansehen, namentlich wenn derselbe zu nahe an den Öfen steht und zwischen diesen und dem Glover-Turm keine Flugstaubkammer eingeschaltet ist, so daß der Glover-Turm zugleich als Aufhalter für Flugstaub dient.

In diesem Falle braucht man nur den Glover-Turm etwas weiter vom Ofen aufzustellen, wodurch freilich derselbe weniger leistungsfähig wird, da die Gase bereits teilweise gekühlt in diesen eintreten.

Will man jedoch eisenfreie Säure benützen, so braucht man nur solche direkt aus den Kammern zu entnehmen und auf die Gloverssäure verzichten.

Ist der Glover-Turm mit Koks gefüllt worden, so nimmt die ablaufende Säure in der ersten Zeit eine braune Farbe an, hervorgerufen durch organische Substanzen, wodurch sie sich weniger zum Verkaufe eignet.

Nach einiger Zeit wird jedoch die ablaufende Säure wasserhell, ölarartig, stark lichtbrechend.

Zur Konzentration in Platinblasen bis auf 66° Bé eignet sich die Säure des Glover-Turmes nicht.

Die Reinigung des Glover-Turmes von Schmutz geschieht mittels heißen Wassers oder Schwefelsäure.

Vorher muß jedoch derselbe einige Tage stehen bleiben, damit sich derselbe abkühlen kann.

Vor der Unterbrechung des Betriebes darf man den Glover-Turm nie mit Wasser auswaschen, und während der Unterbrechung nach Möglichkeit den Zutritt der Luft in den Turm verhindern.

IV. Lunge-Rohrmanns Plattenturm.

Um den Schwefelsäureprozeß beziehungsweise die Leistungsfähigkeit eines Kammer-systemes zu erhöhen, hat man den Glover-Turm eingeführt, in welchem bis 19% aller Säure erhalten werden.

Lunge empfiehlt die Gase aus dem Glover-Turm in eine kleine Bleikammer (von 5×5 bis 6×6 m bei 10—15 m Länge) eintreten zu lassen, dann einen oder mehrere Absorptionstürme (Plattentürme) folgen zu lassen, wodurch einerseits eine energische Reaktion hervorgerufen und andererseits Dampf zugeleitet wird, so daß sich ein direktes Zuleiten von Dampf als nicht notwendig erweist, obzwar eine Einrichtung vorhanden sein muß, diesen sowie Luft in die Kammer einlassen zu können.

Der Plattenturm besitzt viel Ähnlichkeit mit dem Glover-turm und dem Gay-Lussac-Turm, mit dem alleinigen Unterschiede, daß an Stelle der Füllung feingelochte Platten aus säurefester Tonmasse eingelegt sind; weshalb sich der Plattenturm an Stelle des Glover-Turmes verwenden läßt, und auch nicht selten, mit einigen geringen Änderungen, als solcher verwendet wird.

Der Plattenturm besteht aus einzelnen Segmenten aus säurefester Tonmasse, welche innen mit vertikalen Knaggenreihen versehen sind, die als Plattenträger dienen.

Jede Platte ist mit einem Netzwerk von kleinen Leisten bedeckt und in jedem der so gebildeten Vierecke befindet sich eine Durchbohrung mit etwas erhabenem Rande.

Die Höhe dieses Randes ist nicht ganz so groß, wie diejenige der Quadratleisten; daher steht stets eine Flüssig-

keitschicht von einigen Millimetern Höhe in jedem der kleinen Quadrate; weil aber von oben Flüssigkeit nachtropft, so fließt der Überschuß tropfenweise aus den Löchern der Platten heraus.

Die Platten sind so geformt, daß die Quadrate und Löcher in je zwei aufeinander folgenden Platten (Nr. 1 und 2) gegeneinander versetzt sind.

Es entspricht also jedem Loche in einer Platte der Vereinigungspunkt der vier Quadratleisten in der nächst tieferen Platte.

Die von oben herunterfallenden Tropfen können also nicht unmittelbar durch die Löcher der nächsten Platte fallen, sondern treffen auf jenen Punkt, werden dort herumgespritzt und verteilen sich mithin auf die benachbarten Quadrate.

Dies wiederholt sich so oft, als Platten vorhanden sind.

Hierdurch wird die dünne Flüssigkeitsschicht auf den Platten und in den Löchern fortwährend erneuert und durch das Herumspritzen der Tropfen eine weitere große Absorptionsfläche dargeboten.

Die in dem Turm von unten aufsteigenden Gase und Dämpfe werden systematisch in tausende von dünnen Strahlen gespalten und unterliegen zugleich unzähligen Anprallungen an die Unterseiten der Platten; außerdem wird durch diese unaufhörlichen Stöße die Mischung der Gase in einer sonst nicht entfernt erreichten Weise vervollkommen.

Von sehr großer Bedeutung ist es, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht auf jeder Platte steht, welche sich fortwährend erneuert und daß die Gase in den engen Löchern oft durch die Tropfen selbst hindurchbrechen müssen.

Die Quadratneze verhindern es, daß etwa, wie es bei Kolkstürmen so leicht vorkommt, ein ungleichmäßiges Herabsinken der Flüssigkeit eintritt.

Die Platten besitzen passende Einschnitte, können infolgedessen in den Turm eingelassen und auf der gewünschten Höhe gedreht werden, so daß die Einschnitte neben die Knaggen zu liegen kommen.

Damit jedoch die in den Plattenrändern angeordneten Einschnitte keine Veranlassung zur Bildung falscher Gaskanäle geben können, werden diese mittels passend geformter radial gebogenen Leistenstücken abgedichtet.

Der äußerste Aufsatzzylinder ist mit einem seitlichen Stutzen versehen, welcher mit dem Gaszuleitungsrohre luftdicht verbunden wird, während die Säure durch einen Siphon mit eingeschliffenem Hahn abläuft.

Der oberste Aufsatzzylinder besitzt ein seitlich angeordnetes Gasableitungsrohrstück und wird durch einen gelochten Deckel mit einem Verteiler geschlossen.

Am Deckel befinden sich Radialleisten, dazu bestimmt, die auf dieselben auflaufende Flüssigkeit gleichmäßig zu verteilen.

Die Löcher des Deckels werden mit Glocken aus Ton überdeckt, welche in einem Wasserverschluß stehend, den Austritt der Gase verhindern; die Löcher sind 10 mm weit und laufen an der Unterseite des Deckels pyramidenartig aus, so daß die Flüssigkeit an jedem Loch einzeln herauströpfelt, ohne sich an der unteren Fläche des Deckels zu verbreitern.

Hierdurch wird eine ganz gleichmäßige Verieselung des ganzen Turmes erreicht.

Der Verteilungsapparat ist der übliche und wird mit Kammerensäure beschickt.

Diese Plattentürme erhalten verschiedene Höhe; für gewöhnlich werden dieselben 5.5—6.5 m hoch gebaut, bei 1 m Durchmesser.

Ein Übelstand der ihnen anhängt, besteht darin, daß der Zug im Kammer-system stark erschwert wird.

V. Der Betrieb der Bleikammern.

Die Bleikammern bestehen aus einem Balkengerüst, welches im Innern durch starkes Bleiblech ausgekleidet ist.

Sie werden auf Mauern, Mauerpfeiler oder eiserne Pfeiler so hoch gestellt, daß unter ihnen ein Raum von

3—5 m Höhe bleibt, so daß ein Mensch von ziemlicher Größe unter denselben ohne Anstand gehen kann; außerdem pflegt man nicht selten den ganzen Raum unter denselben entweder als Magazin oder zum Aufstellen der Pyritöfen u. dgl. zu benützen, was den Vorteil bietet, daß die Kammern im Winter stets auf mäßig hoher Temperatur erhalten werden.

Eine hohe Aufstellung ist notwendig, um den Auftrieb der heißen Röstgase für den Zug im ganzen System zu verwerten.

Man verwendet gewalztes Blei von 2·5—3 mm Stärke.

Die Größe und Form der Kammern ist verschieden und hängt ab von der Größe der beabsichtigten Erzeugung, sowie davon, ob mit oder ohne Glover- und Gay-Lussac-Türmen gearbeitet wird, oder ob und wie viele Lunge-Rohrmannsche Plattentürme eingeschaltet werden.

Im allgemeinen rechnet man bei intensivem Gange der Kammern auf je 1 kg des tatsächlich verbrannten Schwefels 1—1·5 m³; bei leichtem Gange auf dieselbe Menge Schwefel 1·5—1·85 m³ Kammerraum; ohne Schaden darf man unter 1 m³ nicht heruntergehen.

In diesem Verhältnisse ist die tatsächlich verbrannte Menge an reinem Schwefel angenommen, ohne Rücksicht darauf, ob derselbe in Form von gewöhnlichem Handelschwefel oder Kies verbrannt worden ist; im letzteren Falle müssen die Beimengungen des Rohschwefels, Erde, Sand u. a. sowie der in den Abbränden zurückbleibende Schwefel in Abrechnung gebracht werden.

Die Länge der Kammern ist verschieden, nicht selten sind sie kleiner als 30 m, es gibt aber solche, die 60—90 m lang sind; gewöhnliche Breite der Kammern 6 m; Höhe 5·3 bis 7·5 m.

Die Kammern werden entweder in einer und derselben Ebene angeordnet, oder so, daß jede folgende um etwa 250—750 mm höher steht als die vorgehende.

Die Kammer, aus welcher die fertige Säure abgelassen wird, ist die Hauptkammer.

Die Röhren, welche die einzelnen Kammern und Apparate zu einem System vereinigen, müssen aus starkem, 5 mm dickem Blei angefertigt sein, an einzelnen Stellen eiserne Reifen besitzen, zwischen denen und den Röhren sich hölzerne Dauben befinden, um einerseits die Form zu erhalten, anderseits um solche an passenden Stellen aufhängen zu können.

Der Durchmesser des Rohres, welches die Gase in die erste Kammer einführt, sei es direkt aus den Öfen oder aus dem Glover-Turm, ist verschieden und richtet sich nach der Menge des täglich verbrannten Schwefels oder Kiesels, derselbe wechselt zwischen 600—900 mm.

Die weiterfolgenden Verbindungsrohre können etwas enger gemacht werden, es empfiehlt sich jedoch, den Diameter des Gaszuführungsrohres auch für die anderen beizubehalten, da es vorteilhafter ist, breitere Rohre zu besitzen als engere.

Darüber, daß die Verbindungsrohre an den schmalen Seiten (den Siebelenden) der Kammern, in diese eintreten müssen, ist man einig, aber nicht darüber, an welcher Stelle der Schmalseite der Eintritt, an welcher der Austritt erfolgen müsse.

Aus praktischer Erfahrung ergibt sich, daß die Gase oben unter der Decke in die erste Bleikammer und unten nahe dem Boden aus derselben austreten müssen, denn würde man die Gase etwa in der Mitte eintreten lassen, so würden dieselben, da sie das Bestreben haben, nach oben zu steigen nicht regelmäßig herunterstreben, sondern größtenteils unter der Decke hinweg durch das Verbindungsrohr unmittelbar in die zweite Kammer eintreten, ohne in Wirksamkeit getreten zu sein.

Die Überführung der Gase aus der ersten Kammer in die zweite und aus dieser in die dritte geschieht in gleicher Weise wie vorerwähnt worden ist, nämlich oben einfließen und unten ausströmen, was um so notwendiger ist, wenn man, wie es in der Regel geschieht, neuen Wasserdampf mit den Gasen einführt, wodurch deren Temperatur er-

höht und deren spezifisches Gewicht vermindert wird, so daß während des Verweilens in den kleinen Kammern von neuem eine Temperaturerniedrigung und eine Zunahme des spezifischen Gewichtes erfolgen muß.

Wenn man schon von dieser vorbemerkten Regel abgehen will, dann müßten die Verbindungsrohren mehr unten (etwa über Kopfhöhe) und nicht in der Mitte der Kammerhöhe einmünden, da ja die Gase sofort nach oben strömen und in gleicher Höhe auf der entgegengesetzten Seite austreten.

Die Verbindungsrohren, welche die Bodensäure aus einer Kammer in die andere ableiten, dürfen — wie schon früher erwähnt — keinen zu kleinen Querschnitt besitzen und müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, um solche vorkommendenfalls von Schmutz reinigen zu können, da sich diese leicht mit Bleisulfat verstopfen.

An der Kammer selbst bringt man zum Ablassen der Säure nie Hähne an, die sich aus Hartblei ganz gut machen lassen, sich aber leicht verstopfen.

Die einfachste Vorrichtung besteht aus einem runden oder eckigen oben offenen Bleikasten, etwas höher als der gewöhnliche Säurestand in der Kammer, welcher mit letzterer in Verbindung steht, oder man lötet auch nur ein entsprechendes Stück an die Kammer an und läßt zur Verbindung unten einen Schliß; oder aber man bildet eine Nische durch Zurückbiegen des unteren Seitenrandes der Kammerwand.

An entsprechender Stelle kann dann ein Hahn angebracht werden oder aber ein Ventilsiß von Hartblei, in welchen ein konischer Stöpsel aus demselben Metall mit eisernem überbleiten Griff paßt; unten am Ventilsiß ist das Ablaufrohr entweder direkt angelötet oder endet über einem offenen Trichter, was empfehlenswerter ist, da man den Abfluß der Säure besser beobachten kann, aber den einzigen Übelstand besitzt, daß bei irgendwelcher Verstopfung im Ablaufrohre ein Überlaufen des Trichters zu befürchten ist.

Diese Abflußvorrichtung kann gleichzeitig als Säuremesser dienen, da man darin mittels einer Stange aus Kupfer, mit genauer Maßteilung versehen, den Höhestand der Säure in der Kammer ermitteln kann.

Das Messen muß jedesmal an einer und derselben Stelle vorgenommen werden, weil eine Kammer doch nie im Niveau ist.

Am empfehlenswertesten ist die Anbringung eines stationären Schwimmers, der eine recht große Kugel besitzt, um die Schwankungen im spezifischen Gewichte der Säure weniger fühlbar zu machen.

Der Schwimmer wird durch ein Bleigerüst geführt, dessen oberste Kante zugleich zum Ablesen dient, sein Nullpunkt ist natürlich dementsprechend bezeichnet.

Um den Kammergang aus der Menge, Stärke und Salpetergehalte beobachten zu können, werden Säuretische und Tropfensammler (Innentische) in dieselben aufgestellt.

Die Säuretische pflegen an die Wand der Kammer angelötet zu sein; die Tropfensammler (Innentische) werden innerhalb der Kammer, in einiger Entfernung von der Wand, auf einem Untersatz von säurefestem gebranntem Ton- oder aus starken Bleiröhren, aufgestellt, so daß sie noch ziemlich hoch über dem höchstmöglichen Stand der Bodensäure in der Kammer stehen.

Beide besitzen durch die Kammerwand hindurch nach außen gehenden Ablauf.

Sie werden in verschiedener Weise ausgeführt und müssen eine ziemlich große Oberfläche haben.

Die in diesen Gefäßen aufgefangene Säure fließt nach außen in ein untergestelltes Trichterrohr, welches unten mit einem Bleigesäße in Verbindung steht und in dem sich ein Aräometer schwimmend befindet; der Überschuß der Säure läuft oben durch eine kleine Schnauze ab.

Die Wandtische pflegen stets um 2—3° Bé schwächere Säure zu geben, als die Innentische.

Laternen (Glascheiben, Augen) sind unentbehrliche Garnituren der Kammern, da sie die Beobachtung der Farbe des Kammerinnern gestatten.

Sie werden etwa 200—300 mm im Quadrat groß gemacht, in bequemer Augenhöhe an den Längsseiten der Kammern und zwar in einer Linie mit den durch Glasglocken bedeckten Mannlöchern in der Decke, wodurch man eine hinreichende Beleuchtung erhält, angebracht.

Viel besser ist es, zwei gegenüberstehende Glascheiben einzumachen, welche mit den Fenstern im Kammerhause korrespondieren und von denen die einen in der Nacht beleuchtet werden können.

Um Proben direkt aus der Kammer entnehmen zu können, werden an einzelnen Stellen (außer den großen Einsteiglöchern) noch kleine Mannlöcher (Probeflöcher) angebracht.

Sie werden in gleicher Weise konstruiert wie die großen Mannlöcher, und zwar in der Art, daß ein Stück Rohr vorsteht, in welchem sich ein rundes Stück Bleiblech angelötet befindet, gegen welches ein Deckel sich dicht anlegt, jedoch stets mit feuchtem Lehm gedichtet werden muß; trotz alledem entweicht stets etwas Gas.

Man kann auch dem Deckel einen umgebogenen Rand geben, welcher in eine mit feuchtem Lehm gefüllte Nut eingedrückt wird.

Zum Probeziehen wendet man einen Stechheber von Blei oder Glas an, die man langsam und gleichmäßig einsenkt, um möglichst alle Schichten der Säure in ihm vertreten zu bekommen.

Probestöpsel von Ton dienen dazu, um den Druck im Innern der Kammern beim Herausnehmen derselben beurteilen zu können, besser sind entschieden einfache gläserne Manometer, welche den Druck gleich quantitativ ersehen lassen.

Glasglocken mit hydraulischem Verschlusse pflegen oben auf der Kammerdecke reichlich angebracht zu sein; sie können die Probestöpsel völlig ersetzen.

An Thermometern mit langer Quecksilbersäule, im rechten Winkel gebogen, deren Teilung nach außen vorragt, soll kein Mangel sein, da diese viel besser die Wärme an-

geben, als man dies durch Auflegen der Hand auf die Kammerwand erreichen kann.

Die Thermometer sind an verschiedenen Stellen und Höhen der ganzen Länge des Kammer-systemes, je etwa 5—10 m voneinander entfernt anzubringen.

Unter Zugrundelegung der Theorie des Bleikammerprozesses und praktischer Erfahrungen lassen sich die Vorgänge im Kammer-system auf folgende Regeln zurückführen, welche von Hurter aufgestellt, von Lunge, Jurešch, Neef u. a. als richtig bestätigt worden sind:

1. Während der Kammerraum in arithmetischer Progression sich vergrößert, nimmt der Gehalt der Gase an schwefliger Säure, unter Bildung von Schwefelsäure in geometrischer Progression ab.

2. Für einen bestimmten Schwefelverlust in den Endgasen ist der Kammerraum proportional der Geschwindigkeit der Gase, oder was dasselbe sagt, proportional der Menge des verbrannten Schwefels.

3. Der Kammerraum ist umgekehrt proportional der Menge des zirkulierenden Salpeters und der Menge des Wasserdampfes.

4. Die Größe der Produktion in einem bestimmten Kammer-system hängt ab von der Menge des aufgewendeten Salpeters und der Stärke der erzeugten Schwefelsäure.

5. Wenn mehrere gleich große Kammern zu einem System vereinigt sind, so nehmen die Mengen der in jeder einzelnen Kammer erzeugten Schwefelsäure in geometrischer Progression ab; und ebenso vermindern sich die Überschüsse der Temperatur in den Kammern über die Temperatur der umgebenden Atmosphäre.

6. Der Wert jeder Kammer in bezug auf die in ihr erzeugte Menge Schwefelsäure ist das Produkt aus Kammerraum mal der in ihr vorhandenen Dampfspannung, welche von der Stärke der vorhandenen Schwefelsäure und der Temperatur abhängt.

7. Die Temperatur der ersten Kammer hängt von der Anzahl Kammern ab, welche mit ihr zu einem System ver-

einigt sind, oder von dem Bruchteil des Gesamtkammerraumes, den die erste Kammer bildet.

8. Die günstigste Zusammensetzung der Gase, welche mit dem geringsten Kammerraum eine bestimmte Menge Schwefelsäure liefern sollen, ist diejenige, welche bei Anwendung spanischer Pyrite Endgase mit 7,95 Volumprocente Sauerstoff ergeben.*)

Bevor man zum Betriebe der Bleikammern schreitet, muß zunächst der Boden der Kammern mit Schwefelsäure von nicht weniger als 45° Bé bedeckt sein, und zwar so hoch, daß ein hydraulischer Verschuß entsteht, damit die Gase innerhalb der Kammer zurückgehalten werden.

100 mm Säure auf dem Boden genügen für alle Fälle.

Die Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Wasser, obzwar dies mit ziemlichen Kosten verbunden, ist deshalb notwendig, als sich nur dadurch, gleich vom Anfang des Betriebes ab ein regelmäßiger Kammergang erzielen läßt.

Sind die Kammern mit Säure beschickt und die Schwefelöfen oder Riesbrenner so weit heiß, daß sie bereits im Brande stehen, wird die Arbeitsöffnung der Öfen sowie der Schieber nach dem Schornstein geschlossen und die Verbindung mit den Kammern hergestellt, so daß die Röstgase in diese eintreten können.

Damit ist der Anfang der Schwefelsäure-Fabrikation gemacht.

Mit dem Eintreten der Gase in die Kammer, selbstverständlich bei hinreichendem Zug, wird gleichzeitig Salpetersäure zugeführt, entweder in gasförmiger oder flüssiger Form, und zwar eine solche Menge, daß 12—15 Teile Salpeter (Säure auf diesen umgerechnet) auf 100 Teile tatsächlich verbrannten reinen Schwefel kommen.

Es empfiehlt sich, die Salpetersäure in flüssiger Form zu verwenden, da sich diese gleichmäßiger im Raume verteilt, aber es darf anderseitig nicht zu viel Salpetersäure

*) Dabei ist vorausgesetzt, daß der Pyrit 45% Schwefel und 71,3% Abbrände liefert.

eingeführt werden, damit sie nicht im flüssigen Zustande am Boden anlangt und sich mit der Schwefelsäure mischt.

Mit der Menge der Salpetersäure wird solange fortgefahren, bis die Atmosphäre der letzten Kammer eine deutlich gelbe Färbung annimmt, worauf man mit dem allmählichen Abbruch der Salpetersäure beginnen kann, bis man bei der richtigen Quantität ankommt.

Sobald sich Tropfsäure zeigt, was nach 1—2 Tagen, mitunter auch früher, der Fall ist, wird vorsichtig Dampf eingelassen, damit die sich bildende und in der Kammer befindliche Säure nicht zu sehr verdünnt wird.

Hiermit ist der regelmäßige Gang der Kammer erreicht, was unter normalen Verhältnissen in 3—4 Tagen erzielt werden kann.

Es handelt sich nun darum, diesen auch in der Folge zu erhalten; dies hängt ab von verschiedenen Umständen.

Der Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure soll 11,₂₃ Volumprocente bei Verbrennung von Schwefel und 8,₅₉ Volumprocente bei Verbrennung von Schwefelkies betragen, was jedoch als Maximalzahlen anzusehen ist, welche man in der Praxis nie erreicht, aber nie überschreiten darf, da sonst der Kammerprozeß Schaden erleiden würde.

Im Durchschnitt sollen die Gase 7—8 Volumprocente schweflige Säure enthalten, nie unter 6 Volumprocente fallen; findet man weniger, so muß der Zug beschränkt werden, findet man mehr, so muß mehr Luft zugelassen werden.

Der Einrichtung zur Hervorbringung des Zuges in den Bleikammern muß die größte Sorgfalt zugewendet werden, da von demselben der regelmäßige Gang des Prozesses abhängt.

Es ist deshalb notwendig, daß das Kammer-system entweder mit einem hohen Schornstein oder einem nicht weniger als 20 m hohen Rohre (über dem Niveau des Kofses der Riesbrenner an gerechnet) in Verbindung stehe.

Die Regulierung der einströmenden Luftmenge ist eine Hauptschwierigkeit bei der Schwefelsäure-Fabrikation, da

dieselbe den häufigen Änderungen in der Beschaffenheit der Atmosphäre angepaßt werden muß, wozu die größte Aufmerksamkeit erforderlich ist.

Man muß sich stets vor Augen halten, daß die von den Schwefel- oder Kiesöfen abgehenden Gase bedeutend leichter sind als die atmosphärische Luft, deshalb aus dem Kanal mit größerer Schnelligkeit strömen als die letzterwähnte; daß der Schwefelsäureprozeß in den Kammern in saugender Form wirkt und daß die in den Schornstein oder das Abzugsrohr ein- und austretenden Gase, welche hauptsächlich aus Stickstoff und Sauerstoff (von letzterem bei normalen Verhältnissen 5—6 Volumprozent) gesättigt mit Wasserdampf bestehen, leichter und wärmer sind als die atmosphärische Luft.

Die vorerwähnten Volumprozent an Sauerstoff in den abgehenden Gasen bedeuten Maximalzahlen, und zwar bei Verarbeitung von Schwefel allein 5 Volumprozent, von Pyriten 6,₅ Volumprozent, nach denen man den regelmäßigen Gang im Kammer-system beurteilen kann, es ist kein Fehler, wenn man in den Abzugsgasen mehr an Sauerstoff, 8—10 ja sogar 11 Volumprozent vorfindet.

Um den Gesamtzug hinter den Kammern regulieren zu können (der Zug der einzelnen Schwefel- oder Kiesöfen wird, wie bereits an anderer Stelle erwähnt worden ist, mittels der Löcher oder Schieber in den Aschenfalltüren reguliert), bedient man sich des Schiebers oder der Zugs-trommel.

Der Schieber geht in einem Schliß an entsprechender Stelle in dem betreffenden Bleirohre, welches in einen Wasserverschluß ausläuft, in welchen der allseitig von einem Mantel umgebene Schieber eintaucht; mittels Ketten und Gegengewicht wird derselbe gestellt.

Die andere Regulierungsvorrichtung wird in der Art hergestellt, daß man das Rohr in eine trommelartige Erweiterung einführen läßt, welche durch eine durchgehende horizontale Scheidewand (Diaphragma), die von einer größeren Anzahl von Löchern durchbohrt ist, deren Gesamt-

querschnitt etwas größer ist als derjenige des Zuführungsrohres, in zwei Hälften geteilt ist.

Die Trommel besitzt zwei gegenüberstehende Türchen, welche verglast sind und nicht nur den Zutritt in das Innere derselben gestatten, sondern gleichzeitig als Laterne dienen, zur Beobachtung der Farbe der abgehenden Gase.

Durch Verschließen einzelner Löcher des Diaphragmas mit Blei- oder Tonstöpfeln kann man den Zug nach Notwendigkeit vergrößern oder vermindern.

Die eigentliche Stärke des Zuges wird mittels Apparaten gemessen, von denen später gesprochen werden wird.

Aber auch bei den Kammern selbst muß man darauf achten, und muß sich durch Öffnen der Deckel-Mannlöcher oder der Tonstöpfele oder der Glasglocken stets davon überzeugen, wie es in ihnen mit dem Zuge steht oder diese mit Manometern (Zugmessern) versehen.

Im allgemeinen lassen sich folgende allgemeine Regeln aufstellen:

a) Die Regulierung der Zuges durch Öffnen und Zulegen der Öffnungen in der Nischenfalltür der Öfen ist örtlich.

b) Die allgemeine Regulierung des Zuges erfolgt mittels Schiebers in dem Verbindungsrohr zwischen den Öfen und dem Glover-Turm, und schließlich in gleicher Weise im Gasabzugsrohre hinter dem Gay-Lussac-Turme.

c) Bei der Zugsregulierung muß darauf Rücksicht genommen werden, daß die Gasleitungsrohre und Kanäle nicht durch Flugstaub oder Schmutz verstopft sind, in erster Richtung muß deshalb das zum Glover-Turm führende Rohr beaufsichtigt werden.

d) Der Zug muß derartig reguliert werden, daß der regelmäßige Gang der Öfen nicht gestört wird und daß die Gase die nötige Zusammensetzung besitzen.

In einem Dreikammersysteme soll in der ersten Kammer der Druck von innen nach außen herrschen, also das Gas beim Öffnen eines Stöpfels mit großer Hestigkeit nach außen strömen und ein brennendes Zündhölzchen tragen.

In der zweiten, mittleren, Kammer müssen die Gase mit der äußeren Luft im Gleichgewichtszustande sich befinden; vorteilhafter ist es, wenn die Pressung im Innern eine größere ist als der äußere Luftdruck, d. h. wenn keine Saugung nach innen vor sich geht.

In der dritten, letzten Kammer soll eine ganz schwache Saugung nach innen vorhanden sein; dieses Einsaugen ist besonders deutlich bemerkbar in dem Verbindungsrohre dieser Kammer mit dem Gay-Lussac-Turm.

Die letzte Kammer kann sogar eine Pressung nach außen besitzen, wenn nur eine Einsaugung hinter dem Gay-Lussac-Turm vorhanden ist.

Dieses letztere wird besonders empfohlen, wenn die vom Glover-Turm zur ersten Kammer abgehenden Gase durch ein breites Rohr in eine Höhe von 2—3 m steigen, dann in gleicher Weise nach unten fallen müssen, ehe sie in die erste Kammer eintreten können.

In dieser Art wird ein Gas-siphon hergestellt, wodurch das in die Kammer eintretende Gas, infolge Abkühlung spezifisch schwerer wird als das vom Glover-Turm austretende, so daß dadurch eine Art Überwälzung oder Umfüllung des Gases aus dem Glover-Turm in die erste Kammer vor sich geht, wodurch eine Verstärkung des Zuges in den Öfen sich bemerkbar macht.

Wenn die Gaskontrolle den normalen Bestand der ein- und ausgehenden Gase anzeigt und trotzdem dieselben aus allen Ritzen und Öffnungen herausströmen, so zeigt dies an, daß die Verbindungsrohre an irgend einer Stelle versetzt sind; diese Stelle muß man zu finden suchen, durch Öffnung der Probepfropfen, Glasglocken usw.

Zu viel Luftzug verursacht einen lebhaften Brennvorgang in den Öfen; bei Schwefel sublimiert derselbe, bei Kiesen wird Schlackenbildung befördert; bei sehr starkem Zuge, Abkühlung der Öfen; die Brenngase enthalten wenig schweflige Säure; es erfolgt Einsaugung von Luft durch alle Ritzen und Öffnungen in die Kammern; es entweichen nicht verwertete schweflige Säure und Stickoxyde; die letzte Kammer

bleicht aus; es zeigte sich deutlich sichtbar roter Dampf über dem Ausgangsrohre.

Kontrolle: Untersuchung der ein- und ausgehenden Gase und Abbrände.

In diesen werden sich mehr als 3% an nicht verbranntem Schwefel (bei schlechten Kiesen sogar bis 6%) nachweisen lassen.

Zu wenig Luftzug kann hervorgerufen werden durch unvollständige Verbrennung der Kiese und Schlackenbildung, wodurch der Luftzug noch mehr verkleinert wird und Heißwerden der Öfen hervorruft; die Röstgase sind arm an schwefliger Säure; aus allen Rigen und Öffnungen der Öfen und des übrigen Kammer-systemes, namentlich beim Öffnen der Arbeitstüre strömen Gase heftig heraus; in den Kammern wird nur ein Teil der schwefligen Säure in Schwefelsäure übergeführt; durch das Abzugsrohr entweichen dichte rote Dämpfe von Stickoxydgas, weil nicht genügend Sauerstoff vorhanden ist um die Bildung absorbierbarer Stickstoffverbindung hervorzurufen.

Kontrolle: Untersuchung der ein- und austretenden Gase, der Abbrände, der Öfen auf ihren inneren Bestand.

Auch der schwache Luftzug kann eine Bleichung der letzten Kammer hervorrufen.

Die Regulierung und Versorgung des Kammer-systemes mit Wasserdampf ist eines der allerwichtigsten Teile des Betriebes und darf nie den Arbeitern überlassen bleiben.

Für die Dampfleitung müssen Regulierhähne mit Skala verwendet werden, da diese den Durchlaß einer bestimmten ausprobierten Menge Dampf stets mit Leichtigkeit auf das gleiche Verhältnis einzustellen gestatten, selbst dann, wenn von Zeit zu Zeit eine Änderung vorgenommen werden muß.

Es muß ferner auf einen gleichbleibenden Druck im Dampfkessel gesehen werden.

Nachdem es jedoch, praktisch, außerordentlich schwierig ist, dieses Ziel zu erreichen, so empfiehlt es sich, den Druck

im Dampfkessel höher zu halten, in die Dampfleitung zu dem Kammerstern ein Dampfreduzierventil einzuschalten und diesen auf den nötigen Druck einzustellen.

Man darf in die Kammern nur soviel Dampf einlassen, daß die Bodensäure in der ersten Kammer nicht über 55° Bé und nicht unter 54° Bé zeigt.

Ist die Säure schwächer als 54° Bé, also 50 — 52° Bé, dann bedeutet dies, daß man überflüssigen Dampf zugeleitet hat (Dampfverschwendung), und daß die Konzentration mehr Zeit und Brennmaterial in Anspruch nimmt (Heizmaterial- und Zeitverschwendung), ohne irgend welche Vorteile oder Nutzen erzielt zu haben.

Unter- und oberhalb der vorbemerkten Zahlen werden die Bleibleche der Kammern angegriffen, was sich dadurch bemerkbar macht, daß sich ein weißer Anstrich von Bleisulfat an den Säure- und Tropftischen anlegt.

Es dürfen deshalb keine Überschreitungen, weder nach oben noch nach unten, vorkommen und zugelassen werden.

Die Zerstörung der Bleiwände wird hervorgerufen durch vorhandene Salpeter- und salpetrige Säure, welche in der Bodensäure sich gelöst haben.

Jedes Kilogramm tatsächlich verbrannten Schwefels benötigt behufs Bildung von Monohydrat $0,563$ kg Wasser, wenn ohne Glover-Turm gearbeitet wird, und um diese Menge Säure auf 55° Bé zu verdünnen, weitere $1,213$ kg Wasserdampf theoretisch berechnet; tatsächlich muß diese letztere Zahl auf rund 2 kg erhöht werden, da ein Teil desselben in den Leitungen sich kondensiert und insolgedessen verloren geht.

Wenn mit Glover-Turm gearbeitet wird, dann ändern sich die Zahlen insoweit, als ein Teil jenes Dampfes aus dem Glover-Turm in das Kammerstern gelangt, welcher bei der Konzentration der Nitrose gewonnen wird.

Wenn, beispielsweise, die Nitrose auf den Glover-Turm mit 50° Bé (= 70% Schwefelsäure, H_2SO_4) gebracht wird und diese dann mit 62° Bé (= $81,7\%$ Schwefelsäure, H_2SO_4) unten abläuft, so liefert der Glover-Turm für jedes Kilogramm Schwefel im Monohydrat

$$\frac{98}{32} = \frac{11,7 \cdot 98}{70 \cdot 32} 0,5119 \text{ kg}$$

Dampf, es ist dann der Theorie nach $1,8759$
 $- 0,5118$

 $1,3631 \text{ kg}$

Dampf vorhanden; tatsächlich benötigt man mehr, weshalb man die Menge auf $1,5-1,75 \text{ kg}$, auf je 1 kg verbrannten Schwefels berechnet.

Ob man bei niedrigem Drucke, von $0,5-0,75$ Atmosphären oder hohem Druck von $3-3\frac{1}{2}$ Atmosphären arbeiten soll, darüber sind die Ansichten verschieden; einzelne gehen von der Ansicht aus, daß sich der niedrigere Druck im Dampfkessel eher gleichmäßiger halten läßt als der hohe.

Beträgt die Länge der Kammern nicht mehr als 30 m , so kann man mit einer einzigen Leitung auskommen, wobei Rohre von $25-30 \text{ mm}$ lichtein Durchmesser zur Verwendung gelangen.

Man führt den Dampf in das Innere der Kammern in der Richtung des Gaszuges, entweder unmittelbar unter oder ober dem Gaszuführungsrohr, am besten aber, man läßt dasselbe in etwas gebogenem Rohre gegen das Innere der Kammer in das Gaszuleitungsrohr einmünden.

Nie dürfen die Dampfrohre durch den Boden der Kammer hindurchgehen, eher kann man sie oberhalb an der Decke anmachen.

Die Einleitung von Dampf in die erste Kammer geschieht stets in der Entfernung von $6-8 \text{ m}$ von jenem Rohre, welches die Gase aus dem Glover-Turm in diese Kammer zuführt, da der erste Anteil derselben mit genügendem Dampfe aus dem Glover-Turm versorgt wird.

Viele ziehen es vor, eine größere Anzahl von Einlaßstellen für Dampf zu machen, von der Ansicht ausgehend, daß eine bessere Mischung der Gase mit Dampf vor sich gehe.

Schließlich sei erwähnt, daß Lunge die Einschaltung eines einfachen Quecksilber-Manometers unmittelbar hinter

dem Regulierungshahne empfiehlt, damit man in der Lage ist, den Druck stets beobachten zu können.

Die Tropfsäuren*) zeigen am besten an, ob zu viel oder zu wenig Dampf in die Kammern eingeleitet worden ist.

Ist zu wenig Tropfsäure, so fehlt es an Dampf.

Ist die Stärke der Tropfsäure niedrig, aber die Menge derselben größer als normal, so ist in der Kammer zu viel Dampf.

Die Menge der Tropfsäure kann man annähernd nach der Zahl der Tropfen berechnen; es fallen bei regelmäßigem Gange durchschnittlich 120 Tropfen in einer Minute bei dem ersten Tropftisch in der ersten Kammer.

Diese Regeln kann man jedoch nur in Verbindung mit anderen Beobachtungen berücksichtigen.

Unter allen Umständen empfiehlt es sich, die Stärke der Bodensäure stets auf einer und derselben Grädigkeit zu halten, welche nach Lunge zwischen $50-52^{\circ}$ Bé, im Mittel 51° Bé betragen soll,**) da in diesem Falle am wenigsten Salpeter verbraucht und am meisten Schwefelsäure erzeugt wird.

Die Tropfsäure ist stets $2-3^{\circ}$ Bé schwerer, unter keinen Umständen soll diese mehr wie $57-58^{\circ}$ Bé zeigen.

In der zweiten Kammer muß die Säure um $2-3^{\circ}$ Bé schwächer sein als in der ersten Kammer.

Je hochgrädiger die Säure in der ersten Kammer ist, um so augenfälliger und größer ist der Unterschied; die Tropfsäure wird $4-5^{\circ}$ Bé mehr als die Kammerensäure zeigen.

In der dritten Kammer wechselt die Stärke der Säure, je nachdem man ohne oder mit Gay-Lussac-Turm arbeitet.

*) Darunter ist gemeint jene Säure aus dem Inneren der Kammern, welche von jenem Sammelgefäße abläuft, das in der Kammer selbst steht und nicht an die Wand angelötet ist.

***) In England $54-57^{\circ}$ Bé, in Amerika 52° Bé, in vielen Fabriken Europas 53° Bé.

Ist kein Gay-Lussac-Turm vorhanden, so soll die Bodensäure nicht stärker sich zeigen als 40° Bé mitunter geht die Stärke auf 30° Bé ja, sogar unter diese Zahl zurück.

Da in diese Kammer nur wenig schweflige Säure gelangt, dafür aber desto mehr Nitrose vorhanden ist, so ist eine Bildung von Salpetersäure undenkbar.

Ist Gay-Lussac-Turm vorhanden, so soll die Bodensäure nicht unter 45° Bé fallen, kann aber bis 48° Bé, eventuell klein wenig höher, sogar bis 50° Bé steigen.

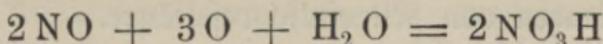
Damit die Säure nicht zu verdünnt wird, führt man nur wenig Dampf in die Kammer ein.

Die Farbe der Kammeratmosphäre muß trübe, undurchsichtig, dunkelrot gefärbt sein.

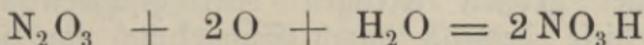
Zeigt sich die Säure in der letzten Kammer zu schwach, so pumpt man starke Säure aus der ersten Kammer in die letzte über.

Überfluß an Dampf. — Die Stärke der Bodensäure als der vorher für den regelmäßigen Gang festgestellt.

Infolge des großen Überschusses an Sauerstoff und Wasser bildet sich aus dem Stickoxyd und dem Salpetrigsäure-Anhydrid Salpetersäure, wie aus folgenden Gleichungen zu ersehen ist:



Stickoxyd Sauerstoff Wasser Salpetersäure,



Salpetrigsäure- Sauerstoff Wasser Salpetersäure
Anhydrid.

Die Salpetersäure löst sich in der Kammerensäure auf, und fängt gleichzeitig an, das Blei aufzulösen, wodurch sie schädlich auf den Kammerbestand wirkt und die Bodensäure verunreinigt.

Außerdem spielt die Salpetersäure keine so bedeutende Rolle bei der Bildung der Schwefelsäure als etwa die salpetrige Säure, weshalb auf deren Vorkommen verzichtet werden kann, ja deren Vorkommen zu verhüten ist.

Durch zu viel Dampf geht sogar die salpetrige Säure in Salpetersäure über, nachdem vorher die niedrigeren Stickoxyde in die erstere übergeführt worden sind.

Außer Dampfverminderung muß eine Erhöhung der Salpetermenge erfolgen, die Bodensäure nimmt nur langsam ihre frühere Stärke an.

Wenig Dampf gibt Gelegenheit zur Bildung von kristallisierter Nitrosylschwefelsäure (Kammerkristalle).

Die Stärke der Bodensäure ist höher als diejenige, welche vorher ein für allemal bestimmt worden ist.

In den Gasglocken der Deckenverschlüsse setzen sich stärkere Massen von Kammerkristallen ab, welche bei Beleuchtung grün gefärbt erscheinen.

Nicht selten finden sich diese Kristalle in den Verbindungsröhren.

Die Nitrosylschwefelsäure vermischt sich mit der Bodensäure, wodurch eben die Hochgrädigkeit derselben erfolgt.

Beim Vermischen mit Wasser zischt eine solche Säure und entwickelt Stickoxydgas, was Verlust an Stickoxydverbindungen bedeutet, namentlich wenn diese direkt in Verwendung genommen wird.

Im übrigen findet man in jeder Bodensäure stets geringere Mengen von Nitrosylschwefelsäure.

Nachdem die Bodensäure immer hochgrädiger wird, und immer größere Mengen Nitrosylschwefelsäure aufnimmt, diese deshalb durch Einwirkung von schwefliger Säure nicht zerlegt wird, so wird die Farbe der Kammern immer mehr lichter, bis die letzte Kammer vollständig ausbleicht.

Es bleibt in diesem Falle nichts anderes übrig, als die Bodensäure auf ihre normale Grädigkeit zu verdünnen.

Zufuhr von Stickoxydverbindungen.

Ob man festen Salpeter oder flüssige Salpetersäure anwenden soll, darüber sind die Meinungen geteilt.

Viele ziehen es vor, die Salpetersäure aus einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, durch Erhitzen desselben mittels der Röstgase, in gasförmiger Gestalt in die Kammern eintreten zu lassen.

Diese Einrichtung besitzt den Vorteil, daß sie billiger ist, als man dadurch die spezielle Herstellung der Salpetersäure umgeht.

Andererseits besitzt sie den Nachteil, daß die Schwefelsäurebildung in den Röstgasen früher anfangen kann — namentlich wenn ohne Glover-Turm gearbeitet wird — ehe dieselben in die Kammern gelangen, obwohl dies nicht zu befürchten ist, wenn überschüssige Menge an Schwefelsäure verwendet wird, als zur Zersetzung des Salpeters nötig ist.

Daß sich ein Teil der entwickelten Salpetersäure bei zu starker Hitze in niedere Stickstoffoxydverbindungen zersetzen könnte, ist nicht zu befürchten.

Die Verwendung flüssiger Salpetersäure besitzt den Vorteil, daß man beliebig nötige Mengen derselben und schnell in den Kammerprozeß einführen kann, ohne von der Hitze der Röstgase abzuhängen; daß sich der Zulauf regulieren läßt, im Gegensatz zu der stoßweisen Entwicklung der gasförmigen Säure aus der Salpetermischung; daß keine falsche Luft in die Kammer gelangt und keine Röstgase in die Atmosphäre entweichen, eine Erscheinung, welche bei manchen Systemen eintreten und sehr lästig werden.

Hauptbedingung dabei ist, daß der Einführungsapparat so konstruiert ist, daß die Säure sich vollständig verflüchtigen, in gasförmige Produkte verwandeln, kann, ehe sie den Boden der Kammer erreicht, da sie denselben sonst stark angreifen würde.

Die verwendete Salpetersäure soll mindestens 36° Bé schwer sein; für gewöhnlich wendet man eine Säure von 38° Bé an, von welcher 100 Teile 67,46 reinem oder 71,01 Teile 95prozentigem Natronsalpeter entsprechen.

Man muß stets eine und dieselbe Stärke einzuhalten suchen, wenn der Kammerprozeß normal, ohne viele Regulierung, verlaufen soll.

Die Zufuhr von Stickoxydverbindungen wird darnach reguliert, ob man mit oder ohne Gay-Lussac- und Glover-Turm arbeitet.

Allemal müssen die Stickoxydverbindungen zu Anfang des Systemes mit einem Überschusse von schwefliger Säure (in den Röstgasen) in Reaktion eintreten.

I. Arbeit ohne Gay-Lussac-Turm. — Es sind zwei Fälle denkbar:

a) entweder man opfert viel Salpeter, bis 10—12% vom Schwefel im Pyrit; oder aber

b) man konsumiert mindestens ein Viertel weniger Schwefel, als man in dem Kammer-system unter anderen Umständen verbrauchen könnte.

II. Arbeit mit Gay-Lussac-Turm. — Man erspart bis zwei Drittel des Salpeters und vergrößert die Erzeugung.

Man muß sich stets die Reaktionen, welche die Stickoxydverbindung und die schweflige Säure in den Röstgasen untereinander ausüben, vor Augen halten um darnach den Zufluß der Stickoxydverbindungen regulieren zu können.

Die Farbe der Kammeratmosphäre ist nicht maßgebend allein, es muß stets die chemische Analyse und eventuell der Geruch in Betracht gezogen werden.

Diese letztere ist leicht ausführbar, mittels Eisenvitriol-lösung; kolorimetrische Probe.

Außerdem beobachtet man die Stärke der Tropfsäure und den größeren oder geringeren Zulauf derselben.

1. Ist die Stärke der Tropfsäure eine normale, nur die Menge derselben ist gering, so ist in der Kammer wenig Salpeter vorhanden.

2. Ist die Stärke der Tropfsäure zu hoch, und die Menge derselben zu klein, so ist Überschuß an Salpeter vorhanden.

3. Ist die Stärke der Tropfsäure niedrig, die Menge derselben gering, so fehlt es in den Kammern an Salpeter.

Behufs Ausführung der chemischen (qualitativen) Analyse der Tropfsäuren auf Stickoxydverbindungen benötigt man nachfolgende Reagentien:

1. Lösung von Ferrosulfat. — (Eisenvitriol).

Um solche herzustellen, löst man (am vorteilhaftesten) 1 Teil mittels Alkohol gefälltes Ferrosulfat in einem Gemisch aus 1 Teile Wasser und 1 Teile verdünnter Schwefelsäure auf.

Der Zusatz von Schwefelsäure verhindert die rasche Oxydierung der Lösung, denn neutrale Ferrosulfatlösungen oxydieren sich sehr rasch an der Luft; es ist deshalb von Vorteil, wenn nicht zu viel von der Lösung hergestellt wird.

Bei der Vornahme der Probe sind einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, welche hauptsächlich darin bestehen, daß sich die Lösung des Eisenvitrioles mit der zu prüfenden Säure nicht mischt, sondern nur in Berührung kommt.

Man benützt zu diesem Zwecke Reagiergläser, welche drei Marken eingeritzt besitzen von gleich großem Volumen.

Um die Probe vorzunehmen, bringt man in das Reagierglas bis zur Höhe der ersten Marke Eisenvitriollösung und läßt sodann mit Hilfe einer Pipette (welche an der Außenseite mittels eines Lappens trocken abgewischt worden ist, damit keine Säure am Glase anhänge), welche man bis an den Boden des Probierrohres senkt, soviel der zu prüfenden Säure zufließen, daß die Flüssigkeit im Glase bis zum obersten Striche steht.

Die Braunfärbung, welche bei Gegenwart von Stickoxyden entsteht, rührt von einer Verbindung von Ferrosulfat mit Stickoxyd.

2. Blank geſchleuete, fettfreie Kupferbleche oder Drehſpäne. — Eine vorzügliche Reaktion und allein beweisende für Salpetersäure.

Beim Erhitzen mit blankem Kupfer an der Luft wird die Lösung blau, während gelbbraune Dämpfe von Stickstoffoxyd (Untersalpetersäure) entweichen.

3. Diphenylaminlösung. — 0,5 g Diphenylamin werden in 100 cm³ chemisch reiner Schwefelsäure und 20 cm³ destilliertem Wasser unter Erwärmen gelöst.

Das Reagens muß in einer Glasflasche mit genau eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt werden.

Fügt man dieser Lösung eine sehr verdünnte Salpetersäure zu, so färbt sich dieselbe prächtig kornblumenblau.

Behufs Vornahme der Probe werden einige Kubikzentimeter der Diphenylaminlösung in ein Reagierglas gebracht und darauf mittels einer Pipette einige Kubikzentimeter der zu prüfenden Säure aufgeschichtet.

Nach einigen Minuten, unter Umständen noch früher, entsteht ein blauer Ring, welcher, gegen weißes Papier gehalten, leicht sichtbar ist.

Diese Probe ist nicht völlig einwandfrei, da die Farbe auch von anderen oxydierenden Agentien hervorgebracht wird.

4. Brucinlösung. — 0,2 g Brucin werden in 100 cm³ chemisch reiner Schwefelsäure gelöst.

Wird von dieser Lösung 1 cm³ zu 50 cm³ der zu prüfenden Säure zugefügt, so entsteht eine deutlich rosarote Färbung, welche rasch in orange und gelb übergeht.

Empfindlichkeit 1:100.000.

Eine ähnliche, aber weniger empfindliche Reaktion gibt Morphin und Anilin.

Zur Vornahme der Proben empfiehlt Lunge folgende Einrichtung:

Ein Gestell enthält eine Anzahl von gewöhnlichen Reagierzylindern (2–3 auf je eine vorhandene Kammer gerechnet), und zwar je einen für die Boden- und einen solchen für die Tropfsäuren, welche je drei gleich hohe Markenstriche eingeritzt haben.

Die Proben werden mindestens zweimal täglich vorgenommen und die Gläser bis zum zweiten Markenstriche (also etwa 10 cm³) in regelmäßiger Reihe mit der Säure gefüllt.

Zugleich wird die Stärke aller Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die Gläser an den Fuß des Reagiergestelles geschrieben.

Erste Kammer. — In dieser herrscht stets, ob man mit oder ohne Glover-Turm arbeitet, ein Überschuß an Salpetergasen, neben einem Überschuß von schwefliger Säure, die Stickstoffsäuren werden sofort zu Stickoxyd reduziert, so daß die ihnen eigentümliche gelbe und rote Farbe nicht zum Vorschein kommt.

Außerdem wird in dieser Kammer Schwefelsäure gebildet und die bekannten schweren weißen Wolken derselben schweben massenhaft in der Kammerluft.

Die Farbe der Kammer ist trübe, mehr oder weniger weißlich.

Die Bodensäure soll keine Reaktion auf salpetrige Säure zeigen.

Tropfsäure kann Spuren von Salpeter- und Untersalpetersäure enthalten.

Zeigen sich in der Bodensäure größere Mengen von Stickoxydverbindungen, so ist dies ein Beweis, daß ein Überschuß an Salpeter vorhanden ist; man muß dann die Menge der in die Kammern einzuführenden Salpetersäure verkürzen.

Zeigen sich in der Tropfsäure größere Mengen von Stickoxydverbindungen, in der Bodensäure aber nicht, so ist in der Kammer zu wenig Dampf vorhanden; es muß etwas mehr Dampf in die Kammer gegeben werden.

In diesem Falle wird auch die Grädigkeit der Säure die normale auffallend übersteigen.

Wenn sowohl Boden- wie Tropfsäure auf Salpetergase reagieren, so bricht man die Salpeterzufuhr ab, man muß aber den Zustand der hintersten Kammer in Berücksichtigung ziehen und mit dem Abbrechen eventuell so lange warten, bis sich diese ganz erholt hat.

Riecht die Bodensäure der ersten Kammer auffallend nach schwefliger Säure (was sie nicht tun darf), so muß Salpeter vermehrt werden.

Was die Reaktion mittels Eisenvitriol anbelangt, so ist schon früher erwähnt worden, daß dieses Eisensalz mit Salpetersäure eine braune Färbung der Flüssigkeit hervorrufft.

Mischen sich die Flüssigkeiten nicht, so bildet sich an der Berührungsfläche ein gefärbter brauner Ring, der um so dunkler wird, je mehr Stickstoffsäuren vorhanden sind; bei größeren Mengen färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird.

Bei einiger Übung gewinnt man aus dem Aussehen der Probe ein sehr gutes Urtheil über ihren verhältnismäßigen Säuregehalt, wobei man, selbstverständlich, stets genau unter gleichen Umständen arbeiten muß.

Zweite Kammer. Hier muß in Betracht gezogen werden, ob man mit oder ohne Gay-Lussac-Turm arbeitet.

Ohne Gay-Lussac-Turm muß die Farbe der Kammeratmosphäre stark gelb bis dunkelrot sein, weil die darauffolgende Kammer als Gay-Lussac-Turm arbeitet.

Mit Gay-Lussac-Turm. Die Farbe der Kammerluft muß mehr oder weniger rötlichgelb, im Verbindungsrohre zwischen dieser und der folgenden Kammer lichtgelb gefärbt sein.

Bodensäure muß schwache Reaktion auf salpetrige Säure zeigen.

Tropfsäure muß eine stärkere Reaktion auf Stickoxydverbindungen anzeigen.

Dritte Kammer. Ohne Gay-Lussac-Turm. In diesem Falle spielt die Kammer den Aushalter für Stickoxydverbindungen, die hier sich befindlichen und bildenden Stickoxydverbindungen lösen sich in der Bodensäure auf.

Mit Gay-Lussac-Turm. Es müssen die Salpetergase vorwiegen und nur sehr wenig schweflige Säure vorhanden sein; insolgedessen muß die Kammerluft eine tiefrote bis orange Farbe zeigen, welche für gewöhnlich durchsichtig trübe ist, manchmal aber auch undurchsichtig sein kann.

Im Abzugsrohre zum Gay-Lussac-Turm muß das Rot ganz deutlich sich zeigen.

Bodensäure muß starke Reaktion auf Salpeter- und Salpetrigsäure-Anhydrid zeigen;

Tropfsäure auf einen bedeutenden Gehalt an Stickoxyden.

Dabei muß man auf die Höhe der Temperatur Rücksicht nehmen, und ebenso auf die Stärke der Bodensäure, welche nicht unter 45° Bé fallen und nicht über 48° Bé steigen soll.

A. Die Kammer ist blaß; die Bodensäure gibt starke Salpeterreaktion.

Dieses kann eintreten von zu vielem oder zu wenig Dampf.

a) Zu viel Dampf. Es entsteht viel Salpetersäure, welche sich in der Bodensäure löst.

Es muß Dampf vermindert werden.

Diese Erscheinung ist selten, aber möglich; stets das Resultat grober Nachlässigkeit in der Beaufsichtigung des Prozesses.

b) Zu wenig Dampf.

Die Bodensäure ist zu stark; salpetrige Säure löst sich in derselben auf.

Es muß mehr Dampf zugelassen werden.

B. Die Kammer ist rot; die Bodensäure zeigt keine Salpeterreaktion; die Tropfsäure zeigt starke Salpeterreaktion.

Es muß sofort mehr Salpeter zugeführt werden.

C. Die Kammer ist ausgebleicht; die Bodensäure und Tropfsäure zeigen nur schwache oder gar keine Reaktion.

Dies kann eintreten entweder:

a) bei zu viel Dampf,

b) bei zu wenig Zug,

c) bei zu viel Zug,

d) bei Salpetermangel.

Diese Erscheinung ist nur bei grober Nachlässigkeit in der Führung des Kammerprozesses möglich.

I. Zu viel Dampf. Bestimmung der schwefligen Säure in den Röstgasen, sowie in den Austrittsgasen.

Diese Erscheinung wird selten eintreten, da in die letzte Kammer überhaupt nur wenig Dampf eingelassen wird.

Vermindern der Dampfszufuhr; Verstärkung des Salpeters.

II. Zu wenig Zug. Bestimmung des Schwefligsäure-Gehaltes in den Röstgasen; Sauerstoffbestimmung in den Austrittsgasen; es wird sich ein zu geringer Sauerstoffgehalt in den Austrittsgasen zeigen.

Auftreten roter Dämpfe beim Austritt aus dem Schornstein.

Ursache: Mangel an Sauerstoff; das Stickoxyd findet nicht genug Sauerstoff vor, um sich höher zu oxydieren, ist an und für sich farblos, und geht wegen seiner geringen Löslichkeit in selbst starker Schwefelsäure ganz und gar verloren, verflüchtigt sich, streicht durch den Schornstein an die Luft, wo es in Berührung mit dem Sauerstoff derselben sich höher oxydiert, und in Form von roten Dämpfen kennbar zeigt.

III. Zu viel Zug. Schwefligsäurebestimmung in den Röstgasen.

Zu hoher Sauerstoffgehalt in den Austrittsgasen.

Bei sehr undichten Kammern dringt die Luft in dieselben direkt ein, führt die Stickstoffsäuren, sowie schweflige Säure mit sich fort; die schweflige Säure findet keine Zeit sich zu oxydieren.

IV. Salpetermangel. Bodensäure und Tropfsäure zeigen entweder gar keine oder nur äußerst schwache Salpetersäurereaktion.

Nötig: Analyse der Nitrose.

Vermehrung des Salpeters.

Mit diesen Erscheinungen pflegt ungenügende Schwefelsäurebildung in den Kammern verbunden zu sein; bei den

Pyritöfen werden alle jene Erscheinungen sich zeigen, welche mit wenig Zug während der Röstung verbunden sind, und die bereits an einer früheren Stelle beschrieben wurden.

Unter Umständen pflegen mit der vorbemerkten Erscheinung noch andere verbunden zu sein; es kann vorkommen, daß an Stelle von Salpetriger- und Untersalpetersäure nur Stickoxyd und gleichzeitig schweflige Säure in den Gay-Lussac-Turm gelangen, oder daß sogar, namentlich wenn zu viel Luft in das Kammer-system eindringt, die Stickoxydgase mechanisch fortgerissen werden.

Stets wird man, um das Gleichgewicht herzustellen, zeitweise entweder mehr Salpeter anwenden, oder aber die Pyrit- oder Schwefelverbrennung auf einige Zeit beschränken müssen.

D. Überschuß an Salpetersäure.

Dieser zeigt sich besonders dann, wenn die Boden- und Tropfsäure in der ersten Kammer zu hoch gehalten wird, so daß sich sehr viel Salpetersäure-Anhydrid und Untersalpetersäure bilden.

Man findet dann nicht selten Salpetersäure in der Nitrofe.

Es ist dies eine unerwünschte Erscheinung, die sehr schwer abzuändern ist, selbst wenn man sofort stark an Salpeter abbricht.

Die Temperatur in den Kammern hängt von verschiedenen Umständen ab.

An derselben nehmen Teil: die heißen Gase aus den Öfen, der heiße Dampf; die chemischen Prozesse, namentlich die fehlerhaften, hervorgerufen durch viel oder wenig Zug, viel oder wenig Dampf, viel oder wenig Salpeter u. a. m.

Die Wärmeverluste hängen ab von der Jahreszeit; Wärmestrahlung der Kammerwände und der abgelassenen Bodensäure; dem stärkeren oder schwächeren Betriebe.

Anderer Erscheinungen besitzen nur schwache Einwirkung auf die Zu- oder Abnahme der Temperatur.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß die für den Schwefelsäureprozeß günstigste Innentemperatur der Kam-

mern 55° C — mit Schwankungen von $3-4^{\circ}$ C nach oben und unten — beträgt, und daß diese 60° C nicht übersteigen soll, da sonst Reduktion der Stickoxydverbindungen zu Stickoxyd und sogar zu Stickstoff zu befürchten sei.

Die Temperatur der ersten Kammer hängt ab von dem intensiven oder nur leichtem Gange des Betriebes; von der äußeren Lufttemperatur; von der Benützung oder Abwesenheit des Glover-Turmes und Gay-Lussac-Turmes.

Ohne Glover-Turm bei Schwefelbrand. Äußere Temperatur der Wände: $80-90^{\circ}$ C.

Bei Riesbrand: $90-95^{\circ}$ C.

Bei viel Salpeter bis 80° C.

Die Kammerwände sind so heiß, daß man die Hand nicht längere Zeit darauf halten kann, ohne sich zu verbrennen.

Der Temperaturunterschied zwischen leichtem und schwerem Gange äußert sich in der Differenz von $9-12^{\circ}$ C.

Leichter Gang wird angenommen, wenn auf 1 kg des tatsächlich verbrannten Schwefels $1,8-1,5$ m³ Kammerraum gerechnet worden sind.

Schwerer intensiver Gang, wenn auf $1,2-1,3$ m³ Kammerraum die vorbemerkte Menge Schwefel verbrannt werden.

Folge der zu hohen Hitze ist die rasche Zerstörung der Kammerwände.

Mit Glover-Turm: $55-60^{\circ}$ C.

Die Hand verträgt kurze Zeit die Berührung der Wände.

In der zweiten Kammer wird die Kugel des Thermometers an Wärmegraden anzeigen:

Ohne Glover-Turm: $50-60^{\circ}$ C.

Mit Glover-Turm: $40-60^{\circ}$ C.

Die Kammer von außen angefühlt, zeigt Blutwärme oder etwas weniges darüber an.

Vieles hängt hier von dem leichten oder schweren Gange des Betriebes ab.

Die dritte Kammer, als letzte angenommen, besitzt im Innern eine Temperatur von 30—40° C, ja selbst unter 30° C.

Beim Befühlen der Wände mit der Hand von außen findet man keinen Unterschied zwischen der äußeren, uns umgebenden Luft.

Im allgemeinen ist der Einfluß der Temperatur auf den Kammerprozeß kein so erheblicher, wie viele anzunehmen pflegen, immerhin ist es empfehlenswert, derselben volle Aufmerksamkeit zu schenken und in Verbindung mit anderen Erscheinungen auf den Verlauf der Schwefelsäurebildung und den Gang des Betriebes zu schließen.

Daß die Kammern bei kühlem Wetter (im Herbst, Winter) besser arbeiten, als an heißen Sommertagen, ist erfahrungsgemäß anerkannt.

Im Sommer verlangt die Beaufsichtigung und Führung des Kammer-systemes größere Aufmerksamkeit und verursacht mehr Mühe als im Winter.

Die Höhe der Säureschicht in den Kammern (Bodensäure) soll nie unter 220 mm heruntergehen, wenn man nicht die Erzeugung stören will.

Das ist eine von der Erfahrung bestätigte Tatsache; warum? ist bis jetzt eine ungelöste Frage.

Außerbetriebsetzung des Kammer-, beziehungsweise ganzen Systemes.

In diesem Falle werden zuerst die Schwefel- und Pyritöfen außer Betrieb gesetzt, dann alle Züge zu den Türmen und Kammern luftdicht geschlossen. Darauf hört man mit der Zuführung von Salpeter auf; der Dampf wird jedoch noch so lange eingelassen, bis in der letzten Kammer der Druck von innen nach außen aufhört sich bemerkbar zu machen.

Sowie der Druck sich nicht mehr zeigt, wird der Schieber hinter dem Gay-Lussac-Turm geschlossen und in die Kammerwand an irgend einer Stelle eine Probeöffnung aufgemacht, damit Luft in diese eintreten kann.

Auch jetzt wird noch viel Säure im Innern der Kammer gebildet.

Sowie die Bodensäure 48° Bé zeigt, wird der Dampf völlig abgestellt.

Alle Öffnungen werden erst dann geschlossen, sobald sich an den Tropfstellen keine Säure mehr zeigt.

Über die Betriebsleitung des Kammer-systemes bemerkt Lunge, daß man nie vergessen darf, daß eine und dieselbe Erscheinung von verschiedenen Ursachen entstehen kann.

An der geringeren Grädigkeit der Säure kann ebensogut eine Verminderung der Erzeugung, wie eine Vermehrung an Dampf, hervorgerufen etwa durch höheren Dampfdruck im Kessel, Teil haben.

Auf die Säurebildung kann ungünstig wirken, sowohl starker wie schwacher Zug; wie der letztere von der verminderten Tätigkeit in den Kammern, dem atmosphärischen Luftdruck, dem Verschmieren der Gasleitungsrohre herühren kann.

An einer verminderten Leistungsfähigkeit der Kammern kann ein Überschuß an Dampf, ebenso wie ein Mangel desselben Schuld sein, im ersteren Falle wird die Salpetersäure aus dem Gasgemische ausgeschieden, im letzteren die Nitrosylschwefelsäure in der Bodensäure aufgehäuft.

Die Leistungsfähigkeit der Kammern hängt von der Menge der Stickstoffoxyde ab, welche denselben durch den Glover-Turm oder direkt zugeführt werden.

Da die Tätigkeit der Kammern durch verschiedene Ursachen gestört werden kann, die durch eine und dieselbe Unregelmäßigkeit hervorgerufen werden können, so ist es einleuchtend, warum die Fabrikation der Schwefelsäure eine große Aufmerksamkeit und praktische Erfahrung von Seite des Betriebsleiters verlangt.

Um die wirklichen Ursachen von Abweichungen vom regelmäßigen Gange des Betriebes zu finden, muß man alle Erscheinungen im Kammer-systeme, auch jene der vorgehenden Tage, in Betracht ziehen, um die wirkliche Ursache heraus-

zufinden; es muß in Betracht gezogen werden: die Temperatur der Kammern, Stärke der Boden- und Tropfsäure, Farbe der Kammerluft, die gemachten Bestimmungen mittels der Gasanalysen u. dgl. und erst dann wird eine Schlußfolgerung gezogen werden können, da für gewöhnlich eine Abnormalität von einem Komplex von Ursachen hervorgerufen wird.

Beim »Kurieren« des Kammer-systemes, ausschließlich des Falles D, wo in die Kammer ein großer Überschuß an Salpeter zugeführt worden ist, wird es sich vorzugsweise um eine Vermehrung des Salpeters handeln, um den normalen Gang der Kammern hervorzurufen.

Mit der Vermehrung des Salpeters ist die Zug- und Dampfregulierung verbunden.

Es ist überhaupt Bedingung, selbst bei normalem Betriebe, von Zeit zu Zeit eine größere Menge Salpeter in die Kammern einzuführen, als dies gerade notwendig ist.

Bei der mehrmalig im Tage zu unternehmenden Kontrolle muß bestimmt werden:

- a) die Stärke des Zuges, durch Öffnen der Probe-stöpsel und Deckenglocken;
- b) die Temperatur der einzelnen Kammern;
- c) die Stärke der Boden- und Tropfsäure nach Baumé-, oder besser Twaddle-Graden.

Von den Säuren sind Proben zu entnehmen, welche auf ihren Gehalt an Stickoxyden zu untersuchen sind.

d) Die Menge der schwefligen Säure, welche in den Restgasen in üblicher Weise bestimmt werden muß.

Alle diese Daten werden in das Tages-Journal eingetragen. Außerdem müssen von Zeit zu Zeit Analysen von Gasen vorgenommen werden, welche vor und hinter dem Gay-Lussac-Turm entnommen sind.

Die Vornahme der weiteren Analysen gehört in die Pflicht des Chemikers, welcher auch die anderen Angaben des Meisters zu kontrollieren hat.

Auf Grund des Vorstehenden lassen sich folgende allgemeine Regeln aufstellen, nach welchen sich der Kammerführer zu richten hat.

Der Temperaturunterschied zwischen dem Anfang des Kammer-systemes und dessen Ende soll etwa 20° C betragen.

Die Tropfsäure soll im Eingangrohr 62° Bé, vorne an der Kammer 58° Bé, hinten an der Kammer 40° Bé zeigen.

Die Bodensäure:

I. Zu schwach:

- a) Zu starker Zug: = Kammer kalt, zu viel Sauerstoff im Austrittsgase.
- b) Mangel an Luft in den Öfen = Hinten kein Druck.
- c) Allgemeiner Zugmangel = Hinten zu wenig Sauerstoff.
- d) Zu wenig Salpetersäure = Kammer bleich.
- e) Zu wenig Dampf = Die Proben tropfen langsam.
- f) Zu viel Dampf = Die Proben tropfen zu rasch.

II. Zu stark:

- a) Zu viel Salpeter = Kammer zu gelb.
- b) Zu wenig Wasserdampf = Die Proben tropfen rasch.

Farbe:

I. Zu bleich:

- a) Mangel an Luft in den Pyritöfen = Hinten ist noch genug Zug.
- b) Mangel an Zug überhaupt = Zu wenig Sauerstoff im Austrittsgase.
- c) Zu wenig Salpeter = Kammer zu kalt.
- d) Zu viel Wasserdampf = Die Proben tropfen zu rasch.

II. Zu gelb.

Zu viel Salpetersäure.

Temperatur:

I. Borne an der Kammer.

- a) Zu hoch: α) Die Kammer ist zu gelb = Zu viel Salpeter.
 β) Die Kammer ist zu hell = Zu wenig Salpeter, zu viel Schwefel.
- b) Zu niedrig: α) Die Kammer ist bleich = Zu wenig Salpeter.
 β) Zu viel Zug = Viel Sauerstoff im Austrittsgase.

VI. Der Gay-Lussac-Turm.

Derselbe hat den Zweck, die nitrosen Dämpfe, welche in den Kammern die Schwefelsäurebildung vermittelt haben und mit dem Gasstrom die Kammern verlassen, aufzufangen und dieselben von neuem in das System einzuführen.

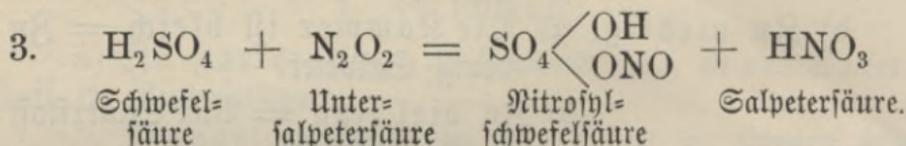
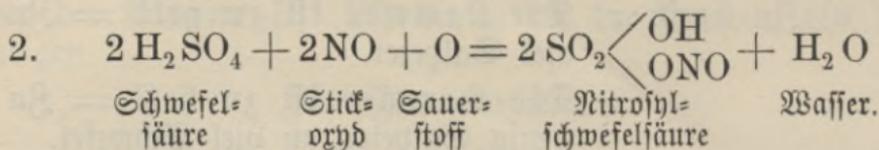
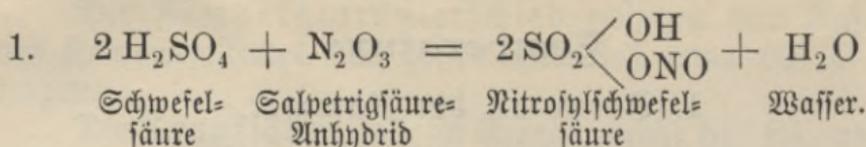
Das Verhalten der verschiedenen Stickoxydverbindungen zur Schwefelsäure ist ein verschiedenes, je nachdem die letztere Säure konzentriert oder verdünnt ist.

Es lösen sich sämtliche Oxyde des Stickstoffes bis hinunter zur salpetrigen Säure mit Leichtigkeit in konzentrierter Schwefelsäure, von mindestens 1,7 spezifischem Gewichte, während sie in Schwefelsäure von 1,5 spezifischem Gewichte so gut wie unlöslich sind.

Einzige Ausnahmen machen Stickoxyd und Stickoxydul, welche in Schwefelsäure unlöslich sind.

Die von den Abdampfpfannen oder dem Glover-Turm kommende Schwefelsäure ist konzentriert genug, den aus den Kammern entweichenden Gasen, die in ihnen enthaltenen Salpetergase (Stickstoffsäuren, hauptsächlich Salpetrigsäure-Anhydrid) zu entziehen, welche hier in Nitrosylschwefelsäure übergeführt werden, und die sogenannte »Nitrose« bilden.

Die Reaktionen gehen in folgender Weise vor sich:



Die unter 3 erwähnte Reaktion tritt nur bei besonders starkem Zufluß von Stickstoffoxyden in das Kammer-System auf.

Die von der Schwefelsäure aufgenommenen Stickstoffoxyde werden in der Form von »Nitrose« auf den Glover-Turm gebracht und treten aus diesem in die Kammern.

Deshalb spielt der Gay-Lussac-Turm die Rolle eines Sparapparates, welcher gleichzeitig eine intensivere Ausnützung des Kammer-Systemes gestattet, als derselbe die Möglichkeit bietet, mit einem Überschuß von Stickstoffoxyden arbeiten zu können.

Es wird durch Benützung dieses Aufhalters die Atmosphäre von jenen Gasen befreit, welche außerordentlich schädlich auf die Pflanzenvegetation einwirken, ungerchnet der Belästigung der Menschen durch dieselben.

Es wird also durch die Verwendung des Gay-Lussac-Turmes an Salpeter (als solchem oder in Form von Salpetersäure) gespart und jene Verluste verhütet, welche entstehen:

a) Durch den großen Zufluß der Stickoxyde nach der letzten Kammer;

b) durch den Zufluß einer großen Menge schwefliger Säure in den letzten Teil des Kammer-Systemes, wenn eine ungenügende Menge an Stickstoffoxyden in den Kammerprozeß eingeführt worden ist;

c) durch Lösung der Stickstoffoxyde in der Kammer-säure, welche dem Reaktionsprozesse entgangen sind;

d) durch chemische Verluste, welche beim Entstehen von Stickoxydul und Stickstoff entstehen.

Diese letzterwähnten Verluste spielen eine unbedeutende Rolle im regelmäßigen Kammerprozesse.

Die Verluste von a und c können durch Aufstellung eines hohen Gay-Lussac-Turmes behoben werden.

Außerdem entsteht ein Salpeterverlust, wenn zu wenig oder zu viel Zug im Kammer-system herrscht; dieser Verlust ist jedoch zu den mechanischen zu rechnen.

Welcher Art auch die Verluste an Salpeter sein sollten, bei regelmäßigem, normalem Betriebe soll derselbe nicht mehr als 3—3,5% von dem Gewichte des tatsächlich verbrannten Schwefels betragen, ja sogar weniger.

Wieviel der Prozentverlust durch chemische Vorgänge selbst beträgt, darüber ist man bis jetzt nicht einig geworden.

Im allgemeinen können diese Verluste durch Reaktion des Stickoxydes zu Stickoxydul und Stickstoff hervorgerufen werden und zwar in den Rohrenden, durch welche der Dampf in die erste Kammer geleitet wird, oder im Glover-Turm, wenn die Temperatur in demselben auf 190—210° steigen würde; wenn die Temperatur der Nitrose sich um etwa 120°C bewegt, kann eine Bildung von Stickoxydul und Stickstoff gar nicht vorkommen.

Unter der Voraussetzung, daß man Schwefelsäure von 60° Bé, welche bis zur Lufttemperatur abgekühlt ist, für den Gay-Lussac-Turm verwendet, hat es sich gezeigt, daß derselbe höchstens 2 m Weite innerhalb des Bleiwerkes haben solle, besser aber, selbst bei großen Systemen nur 1,5 m weit gemacht werden soll, und lieber, wenn größerer Querschnitt sich nötig erweist, doppelt anzulegen ist.

Die Dimensionen des Gay-Lussac-Turmes hängen ab von denen des ganzen Kammer-systemes und davon, ob Schwefel oder Pyrite verbrannt werden; im allgemeinen kann man seinen Kubikinhalte im Minimum auf 1,25% des Kammer-raumes berechnen.

Jedenfalls wählt man die Höhe möglichst groß und den Querschnitt so klein, wie es die Stabilität der Kon-

struktion und der Zug der Gase durch die Koksfüllung zuläßt, stets jedoch 2—3 m höher als es die Berechnung verlangt.

Bei der Berechnung muß man nicht nur Rücksicht nehmen auf die Menge des zu verbrennenden Kiesel- oder Schwefels, sondern auch auf die wirksame Innenfläche des Glover-Turmes.

Erfahrungsgemäß braucht ein Gay-Lussac-Turm, wenn nur Schwefel verbraucht wird, nicht höher zu sein als 8 m, während Kiese eine Höhe des Turmes von 15—20 m verlangen.

Das Material, aus welchem der Gay-Lussac-Turm hergestellt wird, ist vorzugsweise Blei, sehr selten verwendet man Ton, und füllt ihn mit Koks oder mit Brocken von säurefesten Ziegeln, oder an der Oberfläche rauhen Kugeln aus Ton oder Quarzstücken u. ä.

In letzter Zeit hat man an Stelle des Gay-Lussac-Turmes Lunge-Kohrmannsche Plattentürme mit Vorteil benützt.

Die Fundamente des Turmes müssen bei der Höhe und verhältnismäßig kleinem Durchmesser desselben, sehr solid und so konstruiert sein, daß sie von etwaiger überfließender Säure nicht beschädigt werden.

Dazu eignet sich am besten ein Asphalt-Wasserglaslack, mit welchem die früher mit Zement belegten Wände bestrichen werden.

Sodann muß derselbe so hoch stehen, daß die Gase aus der letzten Kammer nicht nach oben zu steigen gezwungen sind.

Stehen die Kammern jedoch so hoch über dem Boden, daß die Fundamentierung des Gay-Lussac-Turmes große Kosten verursachen würde, so muß diese wenigstens so hoch vom Boden sein, daß genug Fall zu einem Säurereservoir und von diesem zu einer Hebevorrichtung (Druckfaß) für die Nitrose vorhanden ist.

Der Hauptteil des Gay-Lussac-Turmes besteht aus der turmförmigen Bleikammer von beliebiger, runder oder quadratischer Form, welche von einem Balkengerüst getragen wird.

Die Decke ist zum Abnehmen eingerichtet.

Sie besteht aus einem Holzrahmen, welcher nach innen mit einer Bleitafel überspannt ist, an deren Rand ringsherum sich eine Rippe aufgelötet findet.

Diese legt sich beim Aufsetzen der Decke in eine Rinne ein, welche in die, über den obersten Balken, gebogenen Bleitafeln der Seitenwände eingetrieben ist.

Durch Füllung dieser Rinne mit Säure wird ein dichter Verschluss geschaffen.

Auf dem Boden des Turmes ist eine Art von Kofst aus säurefesten, hartgebrannten Steinen hergestellt.

Derselbe besteht aus parallelen Wänden, die gleichsam Kanäle von etwa 500 mm Höhe bilden.

Die Steine sind so aufgestellt und dergestalt bedeckt, daß zwischen den einzelnen Deckplatten leere Räume von etwa 6 mm Breite bleiben, durch welche die von unten kommenden Gase und die von oben kommende Säure passieren müssen.

Auf den Kofst kommen die Kofse zu stehen, mit welchen der Turm bis dicht unter das Gasabzugsrohr gefüllt wird.

Zuerst über dem Kofste werden große Kofststücke von etwa 300 mm und darüber, in regelmäßig horizontaler, möglichst einander sich kreuzender Schicht, mit der Hand gelegt, und zwar bis zu einem Drittel der Turmhöhe.

Das zweite Drittel des Turmes wird mit etwas kleineren Kofstschichten, ebenfalls mit der Hand, gefüllt, während das letzte Drittel durch Einstürzen von Kofst, welche auf einem Sieb von 75 mm Maschenweite zurückbleiben, aufgefüllt wird.

Kofstgrus darf unter keinen Umständen in den Turm gelangen.

Von größter Wichtigkeit für vorteilhafte Arbeit ist der regelmäßige Zufluß von Säure, wozu sich am besten der von Schaffner konstruierte Apparat eignet, weil der Zufluß der Säure mit einem einzigen Hahn reguliert wird, der sich leicht so genau stellen läßt, daß die normale Menge der Säure nie überschritten wird.

Der Turm steht schließlich mit dem Schornstein in entsprechender eingerichteter Art in Verbindung.

Wie schon bemerkt, ist die Füllung des Gay-Lussac-Turmes fast immer Koks.

Diese bieten durch ihre rauhe Oberfläche und unregelmäßige Gestalt, ein sehr wirksames Mittel, irgend eine Flüssigkeit möglichst fein zu verteilen, außerdem eine recht große Oberfläche zu geben, und dadurch den Gasen größtmögliche Berührungsfläche mit der Flüssigkeit darzubieten.

Nach dieser Richtung hin stehen nur die Lunge-Rohr-mannschen Plattentürme dieser Füllung nahe.

Die Porosität der Koks spielt keine Rolle, im Gegenteil, man muß stets soviel wie tunlich, dichte, harte, fast geschmolzene Koks anwenden; Hauptsache jedoch ist, daß diese von außen rauh sind, damit der Gasstrom an diesen Flächen sich stoßen könne.

Man muß härtest gebrannte Ofenkoks verwenden, welche eine silberweiße Farbe besitzen und hell klingen, äußerst schwer zerbrechlich sind, so daß sie den Druck der darüber lagernden Säure aushalten ohne zermalmt zu werden, und auf welche die Nitrose fast keine Wirkung ausübt.

Retorten(Gas-)Koks sind mattschwarz, wenig dicht, zu glatt an der Oberfläche, weich, so daß sie den Druck der darüber lagernden Schicht nicht aushalten, sondern zermalmt werden, und da sie außerdem von der Nitrose stark angegriffen werden, so wird der Zug durch den dicken Brei, welcher aus dem Pulver in Verbindung mit der Säure entsteht, versetzt, was dazu führt, daß der Turm ausgeschaltet und umgepackt werden muß.

Selten wird es möglich sein, das Säurereservoir oberhalb des Turmes so zu stellen, daß dasselbe unmittelbar mit Säure gefüllt werden kann; man wird stets einen Apparat benützen müssen, um die Säure auf die Höhe heben zu können.

Dieser Apparat dient auch zu anderen Zwecken, wie zum Heben der Nitrose und respektive der Kammerjäure auf den Glover-Turm und andere Stellen.

Gewöhnliche Pumpen sind dazu nicht verwendbar.

Dieses sehr bequeme Transportmittel ist das Druckfaß (Druckbirn, Montejus), welches entweder eine zylinder- oder kegelförmige Gestalt besitzt, in welches die zu befördernde Flüssigkeit zuläuft, die mittels eines oben eintretenden Dampfstromes oder gepresster Luft durch ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Eintaucherohr in die Druckrohrleitung nach irgend einer Verbrauchsstelle gedrückt wird.

In den meisten Fällen ist oben am Gefäß zur Erkennung des Druckes ein Manometer angebracht, während die Anbringung eines äußeren Flüssigkeitsanzeigers nur dann erforderlich ist, wenn man keine anderen Vorrichtungen vorgesehen hat, die ein Überlaufen des Gefäßes verhindern.

Diese Druckgefäße werden je nach Art der zu befördernden Flüssigkeit aus einem dieser widerstehenden Materiale hergestellt.

Für unsere Zwecke eignen sich am besten dazu Druckfässer aus säurefestem Ton, welche mit starkem Draht eingebunden sind, wodurch bei eventuellem Springen einem Herumfliegen von Bruchstücken und gleichzeitig einem Herumschleudern von Flüssigkeit nach Möglichkeit vorgebeugt wird.

Durch Anbringen eines Dreivegehahnes in der Druckleitung verhindert man im Moment der vollständigen Entleerung des Druckgefäßes, daß die Druckluft in das Steigrohr eintritt und durch das bekannte Schlagen das Rohr beschädigt.

Beim ersten hörbaren Geräusch wird sofort durch Wechseln der Hahnstellung der Druckleitung aus dem Druckfaß der freie Austritt der Luft durch den Hahn und nicht durch das Steigrohr gegeben.

Übrigens besitzt man jetzt eine Anzahl von Vorrichtungen, welche, an die Druckgefäße angemacht, selbsttätig funktionieren, so daß dieselben eine Beaufsichtigung von Seite eines Arbeiters nicht bedürfen, wenn nur stets für genügende Menge der zu befördernden Flüssigkeit gesorgt wird.

Mit diesen Apparaten kann man alle Flüssigkeiten transportieren; sind diese aber kalt, so tritt eine starke Kondens-

sation des Dampfes ein, weshalb man nur heiße Flüssigkeiten mittels Dampf bewegen sollte.

Wendet man bei diesen Gefäßen an Stelle des Dampfes als bewegendes Medium gepreßte Luft an, so hat man ein Transportmittel, mit welchem man jede Flüssigkeit, ob heiß, warm oder kalt bewegen kann.

In diesem Falle wird man die zur Erzeugung der Preßluft dienende Luftpumpe in ein großes Gefäß arbeiten lassen und von diesem nach sämtlichen Verbrauchsstellen eine Rohrleitung legen, von welcher dann die Abzweigungen die gepreßte Luft in die einzelnen Gefäße leiten.

Nach Ausschaltung des Luftzylinders kann die Pumpe auch als Betriebsmaschine verwendet werden.

Eine zweite Art der Transportvorrichtung, welche sich für ätzende Flüssigkeit eignet, ist die Membranpumpe.

Bei diesen Pumpen befindet sich am Ende des Zylinders zwischen diesem und dem Ventilgehäuse eine Membrane aus Gummi, welche beim Aufheben des Kolbens nach diesem hin bewegt wird und dadurch das Ansaugen der Flüssigkeit veranlaßt, während bei der anderen Bewegung des Kolbens die Membrane sich nach dem Ventilgehäuse hin ausbaucht und die über dem Saugventil stehende Flüssigkeit wegdrückt.

Diese Pumpen lassen sich jedem beliebigen Antrieb und jeder beliebigen Anordnung anpassen.

Unter allen Umständen bleibt die gepreßte Luft das geeignetste Mittel, um die Säure, sowohl nach dem Gay-Lussac- sowie dem Glover-Turm, die Abdampfpfannen befördern zu können, obzwar sich die Anlage etwas teurer stellt als jene mit Dampf.

Sie besitzt den weiteren Vorteil, daß die zu transportierende Säure nicht verdünnt wird (durch den kondensierten Dampf) und der von der Maschine abgehende Dampf in die Kammer geleitet werden kann, nachdem man denselben früher in einem Gefäße gesammelt hat.

Für ein Kammer-System von 4000—6000 m³ Kammer-raum genügt eine Luftpumpenmaschine mit folgenden Dimensionen: Durchmesser des Pumpenzylinders 210 mm,

Durchmesser des Dampfzylinders 240 mm, Kolbenhub 300 mm, Tourenzahl pro Minute 150 mm. Preis etwa 1900 bis 2000 Mark.

Was die Arbeit mit dem Gay-Lussac-Turm anbelangt, so läßt sich darüber nicht viel sagen.

Das Gas, welches in den Turm eintritt, muß in der betreffenden Laterne eine deutlich rote Farbe zeigen, während das aus dem Turm austretende Gas völlig weiß, farblos sein muß, was man am besten an einem weiß angestrichenen Brett, an der Hinterwand der Laterne angebracht, beobachten kann.

Als besonderes Zeichen, daß die Denitrirung vollständig gelungen, ist anzusehen, die Farblosigkeit des an die Luft austretenden Gases.

Bedingung ist, daß das aus der Kammer in den Gay-Lussac-Turm eintretende Gas soweit wie möglich trocken und kalt ist, damit die Säure nicht zu sehr verdünnt wird.

Wie schon früher erwähnt worden, soll in die letzte Kammer kein Dampf oder nur so wenig eingelassen werden, daß die Säure stets 50° Bé zeigt, außerdem führt man das Gas durch ein langes Rohr, welches im Winter durch Luft, im Sommer durch Wasser gekühlt werden kann, oder aber man kühlt sowohl im Winter wie im Sommer durch zu- und ablaufende kalte Schwefelsäure, welche in dieser Art vorgewärmt wird.

Je hochgrädiger die Säure ist, um so besser denitriert dieselbe; nie darf dieselbe unter 60° Bé sein, besser ist es schon, wenn dieselbe 61·5—62° Bé schwer ist, was sich nicht schwer im Glover-Turm erreichen läßt.

66° Bé schwere Schwefelsäure, welche am meisten salpetrige Säure absorbiert, zu benützen, wäre nur Geldverschwendung.

Heiße Schwefelsäure zur Gasabsorption zu benützen, ist völlig ausgeschlossen, da diese nur wenig Gase aufnimmt und in diesem Falle namentlich Untersalpeter- und salpetrige Säure verflüchtigt.

Durch den Gay-Lussac-Turm kann man $1/2$, $3/4$ — $5/6$ der täglich in den Kammern erzeugten Säure laufen lassen, nachdem dieselbe vorher im Glover-Turm auf 60 — 62° Bé konzentriert und auf 30° C abgekühlt worden ist, wozu man im Winter $4/5$ — $5/6$, im Sommer $1/2$ — $3/4$ der Tagesproduktion verwenden kann.

Aus dem Gay-Lussac-Turm soll die Säure $1/2^{\circ}$ Bé schwächer ablaufen als sie aufgebracht worden ist; ist dieselbe schwächer, so beweist das, daß in die letzte Kammer zu viel Dampf eingelassen worden ist.

Die ablaufende Säure, »Nitrose« ist im großen und ganzen nichts anderes als eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, neben ein wenig Salpetersäure oder Unterjaspetersäure.

Mehr wie 1% Unterjaspetersäure soll sie überhaupt nicht enthalten, mehr wie $2\frac{1}{2}\%$ sind zuviel; in diesem Falle muß man 66° Bé schwere Schwefelsäure eine Zeit lang auf den Gay-Lussac-Turm auflaufen lassen; findet sich viel Salpetersäure in der ablaufenden Säure vor, so muß man die Salpeterzufuhr verringern.

Bei normalem Gange des Prozesses muß die Nitrose nur wenig gefärbt sein, nur ganz schwach nach salpetriger Säure riechen; beim Verdünnen mit Wasser, namentlich mit warmem, lebhaft schäumen und dicke rote Dämpfe entwickeln.

Bei abnormalem Gange ist die Nitrose dunkelviolett gefärbt, fast undurchsichtig; in derselben machen sich zahllose kleine Bläschen von Stickstoffoxyd bemerkbar.

Die Arbeit im Gay-Lussac-Turm hängt vor allem von der richtigen Regulierung des Zuges ab.

Ist zu viel Zug vorhanden, so wird die schweflige Säure nicht Zeit haben, sich in den Kammern in Form von Schwefelsäure zu kondensieren, sie wird in den Gay-Lussac-Turm gelangen, und daselbst die Nitrosylschwefelsäure zersetzen und die entstehenden Stickoxydverbindungen in Form von Stickoxyd fortführen.

Ist zu wenig Zug vorhanden, so ist jedenfalls in der letzten Kammer zu wenig Sauerstoff vorhanden, so daß sich die hier vorhandenen Gase nicht höher oxydieren können und unabsorbiert durch den Turm gehen.

Daneben wird auch schweflige Säure ungebunden auftreten und wird in jener Art und Weise wirken, wie früher angeführt worden ist.

In beiden Fällen wird man über dem Abzugsrohre rote Dämpfe bemerken; die letzte Kammer bleich sein.

Sind diese Fälle eingetreten, so ist es viel vorteilhafter, die vom Glover-Turm ablaufende Säure auf den Gay-Lussac-Turm nicht zu bringen, so lange bis der normale Gang eingetreten ist.

VII. Tagebuch. Ausbente.

Mit der Herstellung der »Nitrose« ist nach einer Richtung hin der Kammerprozeß, beziehungsweise die Herstellung der Schwefelsäure beendet.

Es genügt nicht, je nach der Farbe der Kammerluft die Menge des Salpeters zu vergrößern oder zu verringern, es müssen auch die anderen Anzeichen, wie Bestimmung der einzelnen Bestandteile in den Anfangs- bis Endgasen, des Zuges u. a. m. in Berücksichtigung gezogen werden.

Andererseits ist es von besonderer Wichtigkeit zu wissen: wie viel Salpeter täglich, wöchentlich oder monatlich bei normalem Gange benötigt und verbraucht worden ist?

Denn nach diesen Zahlen läßt sich über den normalen Gang der Fabrikation Schluß ziehen.

Zu diesem Zwecke wird ein Tagebuch (Journal) geführt, in welchem eingetragen wird: die Menge des verbrauchten Salpeters und die der Nitrose, des verbrannten Schwefels oder Pyrit u. a. m.

Wird an Stelle festen Salpeters flüssige Salpetersäure verwendet, so wird diese auf den ersten umgerechnet, wobei in Rücksicht gezogen werden muß, daß aus 100 Gewichts-

teilen 96%igen Natronsalpeters 131 Teile Salpetersäure von 36° Bé erhalten werden.

Wenn die Kammern normal gehen, so muß die Ziffer des täglich verbrauchten Salpeters annähernd stets dieselbe bleiben; man wird jedoch, um allen unangenehmen Zufälligkeiten vorzubeugen, die Menge des Salpeters von Zeit zu Zeit erhöhen.

Aus der Menge des eingeführten Salpeters sowie des vorhandenen in der Nitrose wird sich erweisen, wie viel an Stickoxyden verloren gegangen ist.

Wenn noch die Leistung der Kammern in das Tagebuch eingetragen wird, so erhalten wir eine Übersicht über den Verbrauch von Salpeter und der in den Kammern aus diesem erzeugten und verbrauchten Stickstoffoxyde.

Wenn außerdem in dem Tagebuche: die Temperaturbeobachtungen, die Stärke der Boden- und Tropfsäure, welche alle zwei Stunden vorgenommen werden soll, gebucht werden, so besitzt der Betriebsleiter stets eine Übersicht über den Gang des Betriebes.

In sehr vielen Fabriken wird außerdem in dieses Journal eingetragen: die Zugstärke, der Dampfverbrauch, berechnet aus dem Schluß des Ventiles, vorausgesetzt, daß dieses mit einer Teilung versehen und in die Hauptleitung ein Reduzierventil eingeschaltet ist, so daß man stets mit gleichmäßigem Dampfdruck arbeitet.

Dann kann der Fabriksleiter aus diesen Daten ersehen, in welcher Art und Weise der Kammerführer und der ihn kontrollierende Chemiker den Betrieb leiten.

Die Säure, welche den Kammern entnommen wird, ob zu eigenen oder fremden Zwecken, muß stets auf eine vorher bestimmte Gradhaltigkeit, nach Baumé oder Twaddle, umgerechnet werden, meistens geschieht dies auf 50° Bé, obwohl es rationeller ist, die Säurestärke auf Monohydrat der Schwefelsäure, H_2SO_4 , umzurechnen.

Die Führung des Tagebuches wird dem Meister oder Kammerführer — weil Partei — nicht überlassen, sondern dem Chemiker, welcher die von ihm ermittelten Daten gleich-

zeitig mit jenen einschreibt, welche ihm der Kammerführer zur bestimmten Tageszeit auf einem speziellen Bogen übergibt und welche derselbe nach eigenen Aufzeichnungen kontrolliert.

Im nachstehenden bringen wir den Tagesrapport einer Fabrik, welche in zwei Kammerssystemen Schwefelsäure erzeugt.

	System	
	I	II
	Kilogramm	
Verbraucht an Riesen	10.812	10.000
Schwefel in denselben, abzüglich desjenigen im Abbrand ge- bliebenen	4.993	4.735
Verbrauchte Nitrose	10.133	10.268
Stickstoffoxyde in derselben auf Salpetersäure von 36° Bé, in Prozenten umgerechnet	4, ₅₆	4, ₃₇
Stickstoffoxyde in derselben auf Salpetersäure von 36° Bé um- gerechnet	493	
Zuführung frischer Salpetersäure von 36° Bé	200	693
Stickstoffoxyde in derselben auf Salpetersäure von 36° Bé um- gerechnet	449	
Zuführung frischer Salpetersäure von 36° Bé	186	635
Umrechnung der 36° Bé Salpeter- säure in Salpeter	520	476
Auf je 100 Teile verbrannten Schwefel wurden verbraucht an 96% igem Salpeter Prozente	10, ₄	10, ₁

Die Betriebsergebnisse einer Schwefelsäurefabrik, namentlich die Berechnung der im Jahre produzierten Säure aufzustellen ist außerordentlich schwierig,

selbst dann, wenn jeden Monat die Berechnung aufgestellt wird.

Der Theorie nach sollte man aus 100 kg verbrannten Schwefel erhalten:

200 kg schweflige Säure, SO_2 ,

250 kg Schwefelsäureanhydrid SO_3 ,

306 kg 250 Schwefelsäuremonohydrat H_2SO_4 ,

312 kg 500 höchst konzentrierte Schwefelsäure mit 98% H_2SO_4 ,

319 kg — Schwefelsäure von 66° Bé mit 96% H_2SO_4 ,

325 kg 800 Schwefelsäure von 66° Bé des Handels mit 94% H_2SO_4 ,

374 kg 800 Gloverssäure von 62° Bé mit 81,7% H_2SO_4 ,

392 kg 100 Gloverssäure von 60° Bé mit 78,1% H_2SO_4 ,

490 kg — Kammerssäure von 50° Bé mit 62,5% H_2SO_4 .

Diese Zahlen sind jedoch auf reinen Schwefel berechnet, den man weder im Handel findet noch auch verwenden würde, weil dessen Preis viel zu hoch wäre, um denselben anlegen zu können.

Man muß stets damit rechnen, daß selbst im reinsten, des im Handel vorkommenden Schwefels noch Beimischungen vorhanden sind, und daß beim Verbrennen des Schwefels noch andere Faktoren auftreten, welche das vollständige Bergasen desselben verhindern.

Man wird es deshalb als ganz günstiges Betriebsergebnis ansehen, wenn man aus 100 Gewichtsteilen Schwefel 296—300 Gewichtsteile an Schwefelsäuremonohydrat H_2SO_4 gewinnt; aber ganz ungünstig werden die Resultate sein, wenn nur 290 oder vielleicht noch weniger Gewichtsteile an Schwefelsäuremonohydrat erzielt wurden.

Im letzterwähnten Falle muß man dann annehmen, daß Fehler vorgekommen sind, die bei einiger Aufmerksamkeit und Kenntnis des Betriebes nicht hätten vorkommen sollen und dürfen.

Noch schwieriger ist die Berechnung, wenn Pyrite verwendet werden; man erhält stets mehr oder weniger annähernde Zahlen, denn es hängt hier in erster Richtung

von der Menge des tatsächlich verbrannten Schwefels ab, welcher sich in den Kiesen findet, weshalb in den Abbränden zurückbleibender Schwefel abgerechnet werden muß.

Um sich von dieser Zahl ein annäherndes Bild zu machen, ist es unbedingt nötig, daß die Bestimmung des unverbrannten Schwefels in den Abbränden täglich gemacht wird.

Aus den von verschiedenen Seiten gemachten Angaben kann man bei normalem Kammerbetriebe und unter besonders günstigen Verhältnissen und großer Sorgfalt bei der Führung aus 100 Gewichtsteilen Schwefel, welcher sich in reichen Pyriten befindet, erhalten 290 Gewichtsteile Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4 , während aus armen Kiesen mehr wie 250—270 ja nicht selten sogar nur 260 und darunter gewonnen werden.

Erfahrungsgemäß pflegt die Ausbeute in den kalten Monaten eine größere zu sein, als in den heißen Tagen des Sommers.

In diesen Berechnungen spielt eine nicht geringe Rolle der Verbrauch des Salpeters, welcher für gewöhnlich diejenige Menge bedeutet, welche man täglich frisch zuführen muß, um die Verluste während des Kreislaufes der nitrosen Verbindungen zwischen Gay-Lussac- und Glover-Turm zu decken, so daß die Menge des im System zirkulierenden Salpeters möglichst konstant bleibt.

Unter Salpeter versteht man stets Natron- oder Chilisalpeter, mit etwa 95, 96, 97% an reinem Natriumnitrat, $NaNO_3$, wie derselbe im Handel vorkommt.

In den meisten Schwefelsäurefabriken wird flüssige Salpetersäure verwendet und diese sodann auf Salpeter umgerechnet unter der Annahme, daß 100 Teile Natronsalpeter entsprechen $63,53$ Teilen Salpetersäureanhydrid oder $74,12$ Teilen Salpetersäure oder $134,76$ Teilen Salpetersäure von 37° Bé.

In vielen Fabriken wird der Salpeter in Form von Salpetersäure von 32° , 36° , 38° Bé berechnet, im Ver-

Reichbedeutender Verbrauch:

		Auf 100 kg H ₂ SO ₄ (Monohydrat)		Auf 100 kg Säure mit 94 ⁰ / ₁₀ H ₂ SO ₄		Auf 100 kg verz. braunten Schwefel		Auf 100 kg Schritt mit 45 ⁰ / ₁₀ rauchbaren Schwefel	
Salpetersäure		Salpeter kg	Salpetersäure kg	Salpeter kg	Salpetersäure kg	Salpeter kg	Salpetersäure kg	Salpeter kg	Salpetersäure kg
1 kg von	38 ⁰ B ₆	0.8053	0.94	0.7570	3.062	2.4658	1.3779	1.1096	
1 » »	36 ⁰ B ₆	0.7435	0.94	0.6989	3.062	2.2764	1.3779	1.0244	
1 » »	32 ⁰ B ₆	0.6324	0.94	0.5945	3.062	1.9365	1.3779	1.8714	
1.2418 kg von	38 ⁰ B ₆	1	1.1673	0.94	3.2021	3.062	1.7109	1.3779	
1.3451 » »	36 ⁰ B ₆	1	1.2644	0.94	4.1184	3.062	1.8533	1.3779	
1.5812 » »	32 ⁰ B ₆	1	1.4863	0.94	4.8414	3.062	2.1786	1.3779	
1.0638 kg von	38 ⁰ B ₆	0.8567	1	0.8053	3.2573	2.6231	1.4658	1.1804	
1.0638 » »	36 ⁰ B ₆	0.7909	1	0.7435	3.2573	2.4217	1.4658	1.0898	
1.0638 » »	32 ⁰ B ₆	0.6728	1	0.6324	3.2573	2.0601	1.4658	0.9270	
1.3210 kg von	38 ⁰ B ₆	1.0638	1.2418	1	4.0449	3.2573	1.8202	1.4658	
1.4309 » »	36 ⁰ B ₆	1.0638	1.3451	1	4.3813	3.2573	1.9716	1.4658	
1.6821 » »	32 ⁰ B ₆	1.0638	1.5812	1	5.1504	3.2573	2.3177	1.4658	
0.3265 kg von	38 ⁰ B ₆	0.2630	0.3069	0.2471	1	0.8053	0.45	0.3624	
0.3265 » »	36 ⁰ B ₆	0.2428	0.3069	0.2282	1	0.7435	0.45	0.3624	
0.3265 » »	32 ⁰ B ₆	0.2065	0.3069	0.1941	1	0.6324	0.45	0.3624	
0.4055 kg von	38 ⁰ B ₆	0.3265	0.3811	0.3069	1.2418	1	0.5588	0.45	
0.4392 » »	36 ⁰ B ₆	0.3265	0.4128	0.3069	1.3451	1	0.6053	0.45	
0.5163 » »	32 ⁰ B ₆	0.3265	0.4853	0.3069	1.5812	1	0.7115	0.46	
0.7256 kg von	38 ⁰ B ₆	0.5844	0.6821	0.5493	2.2222	1.7895	1	0.8053	
0.7256 » »	36 ⁰ B ₆	0.5395	0.6821	0.5071	2.2222	1.6522	1	0.7435	
0.7256 » »	32 ⁰ B ₆	0.4589	0.6821	0.4314	2.2222	1.4053	1	0.6324	

hältnis zum Prozentgehalte des Schwefels oder der erzeugten Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Um die Angaben verschiedener Fabriken miteinander zu vergleichen, hat man daher Umrechnungen zu machen, und bedient sich zu diesem Zwecke der vorstehenden, von Jurisch berechneten Tabelle.

Der Salpeter ist zu 96% Natriumnitrat, NaNO_3 angenommen.

Wenn der Salpeterverbrauch in Prozenten des beschickten Schwefels angegeben ist, um auch den Röstprozeß, welcher großen Einfluß auf den Betrieb besitzt, mit in Rechnung zu ziehen, so muß man stets die Umrechnung auf 100 Teile Schwefel vornehmen.

Je nachdem man mit oder ohne Wiedergewinnung der Stickoxydverbindungen arbeitet, stellt sich der Verbrauch an Salpeter verschieden.

Bei Verwendung von Rohschwefel ohne Gay-Lussac-Turm benötigt man auf 100 Teile desselben 6—10 Teile, im Mittel $7,5$ — $8,6$ % an Salpeter.

Bei Verwendung von Riesen ohne Gay-Lussac-Turm schwankt der Verbrauch an Salpeter nach verschiedenen Angaben zwischen 8— $12,33$ Prozent.

Ist Gay-Lussac- und Glover-Turm vorhanden, so reduziert sich die Menge Salpeters bei Verwendung von Rohschwefel auf 3—5% von dem nur 1—3% in den Verbrennungsrückständen bleiben, während bei Anwendung von Pyrit unter gleichen Verhältnissen auf $2,2$ —6% des beschickten Schwefels gerechnet werden kann.

Im Sommer verbraucht man, wie schon an einer anderen Stelle bemerkt worden ist, mehr Salpeter, als in der kälteren Jahreszeit.

Bei intensiverer Arbeit und kleinem Kammerraume verbraucht man mehr Salpeter, als bei schwachem Betriebe mit großem Kammerraume. Angenommen, daß man auf je 1 m^3 Kammerraum in 24 Stunden 2 kg Pyrit verbrennt, so hat man 4—5% Salpeter aufzuwenden, brennt man in derselben Zeit und auf demselben Raume nur

1 kg 300 g Kies, so wird man mit 2,2—3,5% Salpeter auskommen.

Wenn der Gay-Lussac-, sowie der Glover-Turm größere Dimensionen erhalten, als es der Berechnung nach nötig erscheint, erspart man an Salpeter.

Die Menge des in einem Kammer-system zirkulierenden Salpeters beträgt im Mittel 12—15% des verbrannten Schwefels, mit Schwankungen zwischen 10 und 19%.

Der Salpeterverlust, welcher während des Kreislaufes stattfindet, besteht in mechanischen und chemischen Verlusten, welche nur indirekt nachweisbar sind.

Einzelne nehmen an, daß der Salpeterverbrauch, beziehungsweise Salpeterverlust während der Fabrikation teilweise abhängig ist von dem Arsengehalte der Kiese.

Das Arsen kommt in den Kammergasen, im Gay-Lussac- und Glover-Turm sowohl in Form von arseniger, wie auch Arsensäure vor, letztere findet sich zumeist im Gay-Lussac-Turm und wird im Glover-Turm durch die Röstgase zu arseniger Säure reduziert, welche wiederum in der Kammeratmosphäre und im Gay-Lussac-Turm auf Kosten der salpetrigen Säure zu Arsensäure oxydiert wird.

Dabei entsteht Stickoxyd, welches in den fortgehenden Gasen nachgewiesen werden kann.

Ob dieser Verlust zu vernachlässigen ist oder nicht, darüber ist man noch nicht einig.

Weitere Verluste während des Betriebes, welche bei Berechnung der Ausbeute nicht unbeachtet bleiben dürfen, können zurückgeführt werden:

1. Auf nicht vollständiges Verbrennen des Schwefels im Ofen.

Wie schon erwähnt, hängt die Menge des Schwefels im Abbrand:

a) von der Ofenkonstruktion ab;

b) dem Gehalt an Schwefel im Kies (je leichter der Kies, um so mehr bleibt in demselben unverbrannter Schwefel zurück);

c) von der Bedienung und Beaufsichtigung der Öfen.

Wird Rohschwefel allein verbrannt, so sind die Verluste an Schwefel nicht bedeutend.

2. Auf Entweichen der Gase aus den Öfen.

Schuld sind daran:

- a) schlechte, unpraktische Konstruktion der Öfen;
- b) Risse und Sprünge im Mauerwerk;
- c) Durchlässigkeit der Rohre, Kammern u.

Diese Übelstände machen sich besonders bemerkbar bei schlechtem Zuge.

3. Auf unvollständige Oxydierung der schwefligen Säure in den Röstgasen.

Eine nicht zu große Menge schwefliger Säure kann die Bodensäure selbst aufnehmen; die größere Menge geht namentlich bei zu starkem Zuge in die Atmosphäre, und kann in den Abgangs- oder Rauchgasen nachgewiesen werden.

Um die Ausbeute an Schwefelsäure in einem bestimmten Zeitraume berechnen zu können, müssen bekannt sein:

1. Die Gewichtsmenge des in diesem Zeitraume verarbeiteten Rohschwefels oder Rieses;
2. der Schwefelgehalt in denselben in Prozenten;
3. der Schwefelgehalt in den Abbränden in Prozenten;
4. das Gewicht der Abbrände;
5. das Gewicht der in das Verkaufsmagazin abgelieferten oder zu anderen Zwecken verbrauchten Kammerensäure;
6. die Menge der Bodensäure vor und nach dem bestimmten Zeitraume.

Dieser Lagerbestand wird durch einfaches Abmessen mittels eines Maßstabes ermittelt; zu diesem Zwecke wird der Raum in den Kammern und der Fassungsraum der Sammelgefäße berechnet; daraus läßt sich dann leicht die Menge der Säure ermitteln, welche 1 cm derselben einnimmt.

Beträgt beispielsweise die Länge eines Gefäßes 200 cm, die Breite desselben 150 cm, so sind in 1 cm desselben 300 l Flüssigkeit.

Man ermittelt die Menge der Säure in den Kammern und Sammelgefäßen in Zentimetern und deren Stärke mittels Aräometer nach Baumé oder Twaddle und aus diesen Angaben kann man finden, wie viel Liter Säure in den Gefäßen sich befinden und unter Zuhilfenahme der Tabelle von Lunge, die Gewichtsmenge derselben berechnen.

Beispiel einer Monatsabrechnung einer gut arbeitenden Schwefelsäurefabrik.

	in Pro- zenten	Kilo- gramm
Monat.....		
Verbrannt an Kies	—	246.000
Schwefelgehalt im Kies	48,5	—
Menge des im Kies verbrannten Schwefels	—	119.310
Menge der erzeugten Säure auf Mono- hydrat H_2SO_4 berechnet	—	342.366
Schwefel in der vorbemerkten	—	111.782
Schwefelverlust	—	7.528
Menge der Abbrände	—	172.200
Schwefelgehalt in den Abbränden	1,5	—
Verlust an Schwefel in den Abbränden	—	25.830
Verlust an Schwefel im System	—	4.944
Ausbeute an Monohydrat H_2SO_4 aus 100 kg verbrannten Schwefels	—	2.870
Verbrauch an 96 $\frac{0}{10}$ igem Salpeter	—	2.634
Auf 100 kg Schwefel sind verbraucht worden an Salpeter	1,60	—

VIII. Reinigung der Schwefelsäure.

Die rohe Schwefelsäure enthält stets viele Unreinigkeiten, welche zumeist aus dem verwendeten Rohmaterial abstammen.

Von diesen sind die unangenehmsten: die Arsen- und arsenige Säure, das Antimonoxyd, und die Stickstoffverbindungen, alle anderen, wie Eisen, Kupfer, Zink,

organische Substanzen usw. sind weniger schädlich oder in so geringen Mengen vorhanden, daß sie gar nicht in Betracht gezogen werden brauchen.

Arsen- und arsenige Säure macht die Schwefelsäure unbrauchbar in jenen Fabrikationszweigen, deren Produkte (z. B. Stärkesirup) zu Genußzwecken Verwendung finden sollen; die Stickoxydverbindungen jedoch greifen das Platin stark an, wenn die Säure in Apparaten aus diesem sehr teuren Metall eingedampft wird.

Der Grund, warum man die vom Glover-Turm ablaufende Schwefelsäure nicht in Platinapparaten konzentrieren kann, hängt nicht vom Arsengehalte ab, sondern davon, daß dieselbe zuviel Eisen enthält.

Die aus Rohschwefel hergestellte Schwefelsäure ist stets reiner als die aus Pyriten, da sich in derselben die Arsensäuren nur in außerordentlich kleinen Mengen finden.

Dagegen enthalten die Pyrite nicht unbedeutende Mengen Arsen, das in die Säure und aus dieser in jene Produkte übergeht, zu deren Herstellung dieselbe verwendet worden ist.

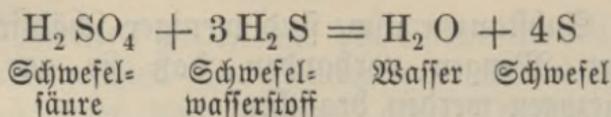
Die größte Menge des Arsens findet sich im Flugstaub und im Kammer Schlamm sowie im Schlamm des Glover-Turmes vor.

Die Kammer Säure enthält weniger Arsen als die Säure aus dem Glover- und Gay-Lussac-Turm, deren Prozentgehalt an Arsen ziemlich gleich groß ist.

Behufs Reinigung der Schwefelsäure vom Arsen sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, deren ausführliche Beschreibung in Langes klassischem Werke nachgelesen werden kann.

Von allen hat jedoch nur diejenige der Ausfällung des Arsens mittels Schwefelwasserstoff im Großbetriebe Anwendung gefunden.

Nachdem jedoch starke Schwefelsäure den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel nach der Gleichung



zersezt, so muß dieselbe bis auf 40 bis höchstens 50° B \acute{e} verdünnt werden.

Hierbei fällt der größte Teil des in der Säure gelösten Bleies in Form von Bleisulfat aus.

Außerdem muß dafür Sorge getragen werden, daß alles Arsen in Form von arseniger Säure gelöst sei, was man dadurch erreicht, daß man entweder mehr Salpeter verwendet, um eine Kammerensäure zu erhalten, die kleine Mengen schwefliger Säure gelöst enthält, oder aber die Kammerensäure mit schwefliger Säure versetzt, eventuell Röstgase in die verdünnte Säure einleitet.

Der zur Fällung erforderliche Schwefelwasserstoff wird aus Schwefeleisen und Schwefelsäure von 50—52° B \acute{e} (Kammerensäure) entwickelt.

Das Gas wird in einen Fällturm geleitet, dessen Einrichtung in Lunges Werke nachgelesen werden kann.

Aus dem unteren Teile des Turmes wird die gereinigte Säure mit dem ausgefällten Schwefelarsen zusammen unter hydraulischem Verschuß in mit Blei ausgekleidete Klärgefäße abgezogen.

Der nicht absorbierte Teil des Schwefelwasserstoffes entweicht mit der etwa beigemischten Luft durch ein Rohr, welches von der Decke des Turmes ausgeht ins Freie, aber nur dann, wenn der Druck der Gase im Innern so stark geworden ist, daß er einen Deckel hebt.

Das ausgefällte Schwefelarsen läßt man in großen, mit Bleisütterung versehenen Behältern vollkommen absetzen, zieht die klare Säure mittels Bleiheber in Sammelgefäße ab, aus denen die Abdampfpfannen gespeist werden.

Der in den Abjagbehältern zurückbleibende Niederschlag von gelbem Schwefelarsen wird auf einem mit Blei ausgefüttertem Vakuumfilter ausgewaschen, in welchem als filtrierende Schicht Asbesttuch benützt wird.

Die auf solche Weise gereinigte Säure enthält nur noch $0,3$ Teile Arsen in 10.000 Teilen.

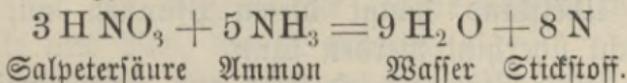
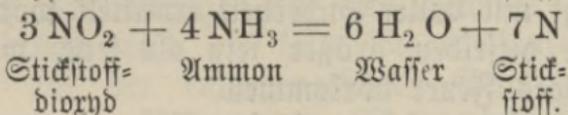
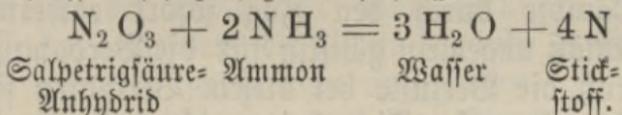
Was die Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen anbelangt, so benützt man zu diesem Zwecke zumeist eine Säure, welche am wenigsten solche enthält, da diese bei dem nötigen Verfahren verloren gehen, obzwar deren Menge nicht groß zu sein pflegt.

Der qualitative Nachweis dieser Verbindungen ist schon an früherer Stelle erwähnt worden.

Von allen den behufs Reinigung vorgeschlagenen Methoden hat sich nur das von Pelouze empfohlene Ammoniumsulfat am meisten bewährt und wird allgemein angewendet, da dadurch auf die leichteste Art und so vollständig die Säure von den Stickoxydverbindungen befreit wird, daß sie sich durch die ersten Tropfen Chamäleonlösung rot färbt.

Man streut das trockene Ammoniumsulfat, von welchem bei normalem Gange der Kammern $0,15-1\%$ völlig genügen, nach und nach, in kleinen Portionen auf die heiße Säure in die Abdampfpfannen.

Die nitrosen Verbindungen werden unter Entwicklung von Stickstoff rasch zerlegt nach folgenden Gleichungen:



Der Stickstoff entweicht gasförmig.

IX. Konzentration der Schwefelsäure.

In den meisten Fällen der Groß-Industrie genügt die Stärke der Schwefelsäure, wie sie aus den Kammern abgelassen wird, $50-55^\circ$ Bé schwer (Bodensäure), in sehr

vielen Fällen kann man die vom Glover-Turm ablaufende, 60—62° Bé schwere Säure verwenden.

Man könnte im Glover-Turm die Konzentration noch höher treiben, dann aber nur auf Kosten der Bleiausfütterung, da die Temperatur im Innern des Turmes so hoch steigen würde, daß sie mit der des Schmelzpunktes oder wenigstens Erweichen des Bleies zusammenfallen würde.

Die Konzentration bis 66° Bé wird deshalb in speziellen Apparaten vorgenommen.

Das Eindampfen der Kammer Säure bis zu 60° Bé wird ausschließlich in Bleipfannen vorgenommen.

Diese werden erhitzt a) durch Oberfeuer, b) durch unterschlächtiges Feuer, c) durch Dampf.

Sobald es sich darum handelt, sehr viel Säure in einem bestimmten Zeitraume zu liefern, ohne Rücksicht auf die Farbe und Klarheit derselben, so bedient man sich der Oberfeuerung.

Dieselbe besitzt den Vorteil, daß das Heizmaterial besser ausgenützt wird, die heißen Gase unmittelbar mit der Säure in Berührung kommen und ihre Wärme viel besser derselben mitteilen, als wenn sie durch Metallwände davon getrennt sind; außerdem werden die dabei entstehenden Dämpfe durch den Zug sofort entfernt, was erfahrungsgemäß ungemein günstig für die Verdampfung ist.

Wie groß die Verluste bei diesem Verfahren sind, ist bis jetzt nicht mit voller Sicherheit ermittelt worden, jedenfalls werden dieselben größer sein als jene, welche durch unterschlächtiges Feuer vorkommen.

Ein Übelstand hängt diesen Pfannen an, daß die Säure leicht überhitzt werden kann.

Eine solche Pfanne wird stets aus einer einzigen Bleiplatte von 6—12 mm Stärke hergestellt, deren Ecken so eingeschnitten sind, daß sich die Langseiten in die Querseiten einlegen.

Die so gebildete Pfanne, 6—10 m lang, bei 1½ m Breite, wird auf Mauerpfeilern aufgelagert, so daß der Raum unter der Pfanne frei zugänglich ist.

Auf die Mauerpfeiler werden zuerst starke hölzerne Längsschwellen gelegt, und darauf quer 75—100 mm starke Bohlen, welche an den Seiten glatt gehobelt sind, dicht nebeneinander gelagert.

Auf diesen Boden kommt eine Schicht reinen Sandes zu liegen, und darauf die Bleipfanne selbst.

Die Pfeiler und Schwellen sind im Grundriß 250 mm auf jeder Seite breiter als die Pfanne selbst und dienen dazu, kleine Mauerpfeiler zu tragen, auf welchen eiserne, winkelförmig gebogene Platten ruhen, die als Widerlager für das Pfannengewölbe dienen.

In der Pfanne selbst rings um ihre Wände herum, in einer Entfernung von 25 mm von denselben, wird eine trockene Mauer aus den härtest gebrannten, säurefesten Chamottesteinen oder -Platten von Steinzeug aufgeführt, welche an den Längsseiten bis an das Gewölbe reicht, an der Feuerseite nur bis zur Höhe der Pfanne selbst, und dort übergreifende Chamotteplatten trägt; ähnliche Platten sind an der Fuchsseite gelegt, welche bis zum Fuchs selbst reichen.

Zwischen diesen Innenmauern und den Platten streichen die Feuergase über die Säure hinweg, können die Seitenwände der Bleipfanne nicht berühren und es wird dadurch, da außerdem die Pfannenwände durch Luft gekühlt werden, das Blei selbst nicht angegriffen.

Durch Vorrichtungen auf dem Gewölbe in der Nähe der Feuerbrücke wird die kalte Schwefelsäure der Pfanne zugeführt, auf der entgegengesetzten Seite mittels eines Bodenhahnes die konzentrierte Säure abgelassen in flache Kühltische aus Blei, wo sie erkaltet.

Erhitzt wird die Pfanne entweder durch abgehende Gase eines Sodaofens o. dgl. oder durch direkte Feuerung.

Bleipfannen mit unter-schlächtigem Feuer. Man unterscheidet solche mit besonderer Feuerung und mit Feuerung durch abgehende Feuergase irgend eines Ofens.

Die Einrichtung der Pfannen ist in beiden Fällen eine gleiche.

Meistenteils werden die Pfannen auf die Kieselöfen gelegt und durch Röstgase erhitzt.

Die Eindampfpfannen werden stets kleiner gemacht, selten findet man eine einzige Pfanne von der Länge des Ofens; rationell ist die terrassenförmige Aufstellung derselben, so daß die schwache Säure von hinten nach der vorderen Seite überläuft und hier stetig in gleichmäßigem Strahle in das Kühlgefäß abläuft.

Man pflegt die Pfannen $1\frac{1}{2}$ —2 m lang und breit und 300—400 mm tief zu machen, aus 6—7 mm starkem Blei, durch Ausbiegen der Ränder und Umfalten (nicht Ausschneiden) der Ecken.

Die Pfannen liegen auf Gußeisenplatten, welche am Feuerende stärker sind (50 mm) als weiter unten (20 mm).

Der Feuerherd wird entweder so weit vorgezogen, daß die Stichflamme an die Bodenplatten nicht gelangen kann, oder es wird derselbe mit überwölbt.

Über dem Feuerherd, also dem stärksten Feuer, wird jene Pfanne aufgelagert, welche die stärkste Säure enthält, während die Feuergase nach hinten, in aufsteigender Richtung streichen und dort die kalte Säure erwärmen.

Konzentration der Säure mittels abgehender Heizgase ist entschieden vorteilhafter als die vorerwähnte, weil die schon einmal zu irgend einem Zwecke verwendeten Gase, wie z. B. zum Eindampfen der Schwefelsäure in Platinapparaten, fast kostenlos verwendet werden können, während sie unter anderen Verhältnissen nutzlos durch den Schornstein abziehen würden.

Die Einrichtung der Feuerung und der Pfannen ist die übliche, mit dem Unterschiede, daß man in der Zuglänge des Ofens hochkantig feuer- und säurefeste Backsteine gegeneinander versetzt, auf welche die eisernen Bodenplatten mit den Bleipfannen zu liegen kommen.

Diese Einrichtung besitzt den Zweck, die Feuergase zu zwingen, sich zu zerteilen und nicht geraden Weges in den Schornstein zu ziehen.

Eine Abänderung besteht darin, daß man trockenes Mauerwerk aus feuerfesten Chamottsteinen in der Art ausführt, daß durch Auslassen einzelner Steine Fenster entstehen, durch welche die Gase streichen müssen.

In jeder folgenden Wand werden die Fenster versetzt, so daß die Heizgase nicht im geraden Wege den Zugkanal verlassen können.

Die Verwendung von Röstgasen der Pyritöfen zum Eindampfen wird öfters angewendet.

Die Vorteile liegen darin, daß die Röstgase durch Abgabe von Hitze an die Pfannen gefühlt werden, der Übelstand aber darin, daß durch Lecken der Pfannen das Mauerwerk leidet und den Öfen, namentlich bei schwefelarmen Erzen, mehr Wärme entzogen wird, als es für den Verlauf des Röstprozesses zulässig ist.

Vorkommende Reparaturen sind schwierig auszuführen.

Diese Verwendung der Röstgase ist jedoch dort nur empfehlenswert, wo ohne Glover-Turm gearbeitet wird.

Die Einrichtung der Bleipfannen in diesem Falle ist dieselbe wie bei den bereits erwähnten Systemen; nur kommen die Pfannen nicht auf gußeiserne Platten zu stehen, sondern auf ein Gewölbe.

Das zu den Pfannen zu verwendende Blei soll nicht unter 12 mm stark sein.

Die Konzentration der Säure mittels Wasserdampf ist nur dort anwendbar, wo man über einen Dampferzeuger verfügt, welcher hochgespannten Dampf abgeben kann.

Die Einrichtung einer zu diesem Zwecke tauglichen Vorrichtung ist eine sehr einfache, sie besteht aus einem mit Bleiblech ausgefülltem Holzkasten, dessen Boden man die Gestalt einer abgestumpften Pyramide gibt; die Mitte desselben ist 600 mm, die Seiten nur 300 mm hoch.

In den Kästen werden, je nach dessen Größe eine oder mehrere Bleischlangen eingelegt, hergestellt aus Röhren von 0.03 mm lichter Weite und 7 mm Wandstärke, durch welche der Dampf von mindestens 3 Atmosphären Spannung strömt.

Um Dampfverlusten vorzubeugen und gleichzeitig unter Dampfdruck arbeiten zu können, ist es unbedingt nötig, das Ende der Heizschlangen mit einem Kondensationswasserab-
leiter zu versehen.

Über die Abdampfpfanne wird ein Dunstschlauch auf-
gerichtet, um die entweichenden Dämpfe nach außen hin zu
bringen.

Viel vorteilhafter als dieser vorgeschriebene Abdampf-
kasten, ist das Kochgefäß von Frederking.

Daselbe besitzt den Vorteil, daß sein ganzer innerer
Raum frei und nicht durch eingehängte Heizschlangen ver-
engt ist und daß ein Ansetzen, beziehungsweise Festbrennen
fester Stoffe nicht vorkommen kann.

Das genaue Einhalten einer bestimmten Temperatur
erreicht Frederking dadurch, daß er eiserne Dampfrohre
mit Blei umgießt, so daß diese in dem Metalle eingebettet
liegen.

Die Rohre können dann sowohl auf dem Boden, sowie
an den Seitenwänden entlang angeordnet sein.

Die Wärme teilt sich der, das Rohr umgebenden gut
leitenden Gefäßwandung mit und gelangt so in das Gefäß-
innere, während die Wärmeabgabe nach außen durch Wärme-
schutzmasse verhindert werden kann.

Da der Dampfdruck von den eingegossenen Röhren, die
ja von Eisen sein können, aufgenommen wird, so ist die
eigentliche Gefäßwand von innerem Druck befreit und braucht
nur der zersetzenden Wirkung der zu behandelnden Flüssigkeit
zu widerstehen.

Das Eindampfen der Säure mittels Dampf besitzt den
Vorteil, daß man eine reine Säure erhält, sich keine Schwefel-
säure verflüchtigt und die Arbeitskosten sehr gering sind; die
Abdampfgefäße unter die Kammern verlegt werden können;
und sich die Einrichtung am billigsten stellt und schnellsten
aufstellen läßt.

Die Einrichtung einer Abdampfstation mit ober- und
unterschlächtiger Feuerung verlangt fast ein und dieselbe

Ausgabe; der Bau beider muß äußerst sorgfältig ausgeführt werden.

Außer den vorbeschriebenen Eindampfapparaten gibt es noch eine große Anzahl anderer, welche vereinzelt Verwendung finden, so das Eindampfen in Glas- und Porzellangefäßen oder solcher, die nur Vorschläge geblieben sind.

Die Beschreibung aller dieser Apparate findet sich in Langes klassischem Werke über diesen Gegenstand und kann dort nachgelesen werden.

Mit diesen Apparaten erzielt man Schwefelsäure von 60—62° Bé; höher darüber verbietet die Auskleidung der Eindampfgefäße.

Handelt es sich nun darum, eine stärkere Schwefelsäure zu erhalten, eine sogenannte 66grädige Säure des Handels, welche jedoch mit einem richtigen Aräometer gemessen nur 65¹/₂—65³/₄° Bé zeigt (92—94% Monohydrat, H₂SO₄), muß die Konzentration entweder in Glas-, Platin- oder gußeisernen Gefäßen vorgenommen werden.

In den letzterwähnten Gefäßen aus Gußeisen läßt sich nur jene Säure eindampfen, welche vorher bis 94—95% Monohydrat (= 65,5—65,7) vorkonzentriert worden ist.

Derartige Apparate können deshalb nur zur Herstellung von Säure von 98% Monohydrat dienen.

Nach Erfahrungen aus der Praxis wirkt sogar Säure von 94% Monohydrat auf das Eisen, so daß die Säure mit diesem verunreinigt wird, was jedoch deren Verwendung in vielen Fällen nicht ausschließt.

Ein anderer Übelstand liegt darin, daß die Bleihelme derartiger Apparate bald zerstört werden, weshalb es viel empfehlenswerter ist an Stelle dieser, Helme aus Platin zu benützen.

Wenn schon Gefäße von Gußeisen benützt werden müssen, dann empfiehlt es sich, die Säure vorher in einem Platin- oder goldplattiertem Apparat auf 95% haltiges Monohydrat einzudampfen und dann die Konzentration im eisernen Gefäße zu beenden, welches während des

Eindampfprozesses von allen Seiten von Flammen umgeben sein muß.

Vielsältig wird die Konzentration in Glasgefäßen vorgenommen, von besonderer Form, die ziemlich groß sind und mehr wie 135l fassen können.

Die Retorten stehen auf einem kleinen Sandbade, in welchem jedoch vorteilhafter an Stelle von Sand feines Eisenpulver verwendet wird; von der direkten Berührung der Flamme werden sie durch eine runde Platte aus feuerfestem Ton geschützt.

Der Glashelm der Retorte sitzt lose auf und endet in ein Sammelrohr, welches die kondensierte Säure nach einem Sammelgefäß ableitet; in diesem Rohr wird stets etwas Zug durch den Schornstein erhalten.

Jede Retorte hat ihre besondere Heizung.

Das Lokal, in welchem die Konzentration vorgenommen wird, ist mit dicht schließenden Fenstern und Doppeltüren versehen; es wird immer erst die eine Türe geschlossen ehe man die zweite aufmacht, so daß keine Zugluft in das Lokal eintreten kann, weil nur diese hauptsächlich das Springen der Ballons verursacht.

Die Retorten stehen bis über drei Viertel ihrer Höhe in einem Mauerwerk, welches mit einer Eisenplatte so bedeckt wird, daß die Wärme aus dieser Nische nicht entweichen kann.

Durch diese Einrichtung ist man in der Lage, den Vorgang in der Retorte beobachten zu können.

Jede Destillation dauert im Mittel zwölf Stunden, worauf noch zwölf Stunden Abkühlung (über Nacht) erfolgt; alsdann wird die Säure mittels eines Hebers aus Platin- oder dünnem Bleirohr mit sehr enger Mündung abgezogen in ein Bleigefäß, wo sie so lange bleibt bis sie völlig abgekühlt ist.

In einem über den Retorten aufgestellten Reservoir, wird Schwefelsäure ziemlich hoch angewärmt, und von hier durch ein langes dünnes Bleirohr, welches erst hinunter bis unter den Boden der Retorte geführt ist und dann wieder hin-

aufgeht, wo es durch ein Gestell festgehalten wird und für gewöhnlich keine Säure ausfließen läßt, in die Retorte geleitet; durch Hinunterbiegen des Rohres kann man dann jede einzelne Retorte füllen.

Bei dieser Einrichtung werden alle Hähne erspart.

Diese Konzentration der Schwefelsäure besitzt den Nachteil, daß nicht selten die Retorten springen, wodurch Verluste unvermeidlich sind.

Die Herstellung der höchst konzentrierten Säure erfordert stets die Anwendung von Platin- oder goldplattierten Apparaten, welche letztere sich als widerstandsfähiger erwiesen haben, nur muß darauf Achtung gegeben werden, daß die Plattierung eine vollständige ist und keine Stellen vorkommen die von Gold frei wären, da sonst das in der Nachbarschaft befindliche Platin von der Säure stark angegriffen werden würde.

Außerdem muß die Schwefelsäure völlig frei sein von Stickstoffoxydverbindungen, da diese das Metall stark angreifen; in welcher Art dies zu geschehen hat, ist bereits früher erwähnt worden.

Wie die Stickstoffoxyde, so ist auch das Eisen ein Schädling für das Platin des Apparates und man muß trachten eine solche Säure nicht zu benützen.

Man kann sich dadurch helfen, daß man die eisenhaltige Säure entweder mit Wasser oder schwacher Säure verdünnt, vorsichtig anwärmt und absetzen läßt, ehe diese zur Konzentration verwendet wird.

Jede Säure, welche im Platinapparat konzentriert werden soll, muß vorher auf ihren Gehalt an festen Bestandteilen untersucht werden und zwar dadurch, daß man eine abgewogene Menge Säure in einer tarierten Platinschale auf freiem Feuer vorsichtig bis zur Trockene eindampft, damit etwa vorhandene saure Salze sich nicht zersetzen.

Den Rückstand läßt man im Exsikkator erkalten und wägt hierauf.

Bleibt ein Rückstand von unter $0,08\%$, so ist die Säure immer noch zum Eindampfen tauglich.

Eine nicht zu große Menge Chlornasserstoffsäure äußert keine Wirkung auf die Löslichkeit des Platins.

Was die Platinapparate, beziehungsweise deren Einrichtung anbelangt, so sei hier auf die bezüglichen Werke von Lunge und Turisch hingewiesen.

Die Arbeit mit einem Platinapparat ist entweder kontinuierlich oder periodisch (intermittierend).

Im ersten Falle wird man die gewöhnliche »englische« Schwefelsäure des Handels von $65-65,5^{\circ}$ Bé (mit 92 bis 94% Monohydrat) erzeugen.

Man wird den Hahn des Hebers in diesem Falle soweit offen lassen, daß in ununterbrochenem Strahle diejenige Menge an Schwefelsäure aus dem Kessel abläuft, welche in demselben konzentriert werden kann; andererseits läßt man soviel heiße Säure in den Kessel nachlaufen als erforderlich ist, um ihn beständig gehörig gefüllt zu erhalten.

Die ausfließende Säure muß einen Destillationshüter passieren, in welchem richtige Aräometer (nach Beaumé oder Twaddle) schwimmen, nach denen der Ausfluß der starken Säure reguliert wird.

Die Stärke der aus dem Heber ausfließenden Säure steht im bestimmten Verhältnisse zu jener, welche aus dem Kühler abläuft; die letztere darf nie unter $45-48^{\circ}$ Bé fallen, in welchem Falle die vom Heber ablaufende Säure $65\frac{1}{2}^{\circ}$ Bé (= 66° Bé des Handels mit 92—94% an Monohydrat) zeigt.

Wird die abdestillierende Säure schwächer als 48° Bé, so nimmt nach kurzer Zeit die Stärke der aus dem Heber ausfließenden Säure ab.

Man muß entweder das Feuer verstärken oder den Ab- und Zufluß der Säure vermindern.

Intermittierend muß man arbeiten, sobald es sich um Herstellung von Schwefelsäure handelt, welche tatsächlich 95—97% Monohydrat, gleich 66° Bé enthalten soll.

Man wählt dazu einen Helm mit abwärts gehendem Schenkel und dampft solange ein, bis die überdestillierende Säure $48-50^{\circ}$ Bé zeigt.

Sobald dieser Punkt erreicht ist, unterbricht man den Zufluß der Schwefelsäure aus der Bleipfanne, ermäßigt das Feuer durch Abziehen desselben vom Roste und hebert so rasch wie tunlich einen bestimmten Teil des Kesselinhaltes ab, wobei zu beachten ist, daß die Schicht der im Kessel zurückbleibenden Säure stets so hoch sein muß wie der Feuerzug, weil der Kessel sehr bald schadhast werden würde, wenn die dem Feuer ausgesetzten Stellen nicht fortwährend mit Säure bedeckt wären.

Es muß stets dafür gesorgt werden, daß die in den Kessel zufließende Säure eine gleichmäßige Grädigkeit, 60—61° Bé besitze, denn davon hängt die Menge des Tageserzeugnisses ab.

Im Mittel kann alle 1½ Stunden Säure von 66° Bé abgezogen werden.

Dampft man soweit ein, daß die überdestillierende Säure ebenfalls 66° Bé zeigt, so erhält man eine Säure von höchstens 98,70% Monohydrat (spezifisches Gewicht = 1,840), welche im Handel als solches verkauft wird.

Weiter kann man durch Eindampfung nicht gehen.

Die Kosten der Herstellung dieser Säure sind hoch und sie wird deshalb nur in geringer Menge bereitet.

Die vom Platinkeffel abdestillierende schwache Säure ist selbstverständlich reiner als die in den Bleikammern hergestellte und kann dieselbe in vielen Fällen Verwendung finden.

Nicht selten geht sie in die Abteilungen, in welchen Eisen-, Kupfer- oder Zinkvitriol hergestellt werden.

Was die Konzentration der Schwefelsäure unter Luftleere anbelangt, so hat Hemptine (1875) ein darauf bezügliches Patent erworben und einen höchst komplizierten Apparat gebaut.

Verfasser hat sich mit demselben Gegenstand bereits in den Jahren 1866 und 1867 beschäftigt, und darüber an Justus v. Liebig, R. Wagner, Professor Meidinger u. a. Mitteilung gemacht, welche sich günstig darüber äußerten,

Professor Kleginsky hat darüber Kontrollversuche angestellt, welche günstige Resultate ergaben.

Die Einrichtung des Apparates war eine sehr einfache: ein Destillationsgefäß aus Blei, ein Kühler, Sammelgefäß für überdestillierte Säure, welches verbunden ist mit einigen Ballons, die mit Ätznatron- oder Ätzkalilauge gefüllt waren und an welche sich eine gewöhnliche nasse Luftpumpe anschloß.

Das seinerzeit in Preußen angesuchte Patent wurde nicht erteilt, mit der Begründung, daß die Destillation unter Luftleere allgemein bekannt sei und angewendet wird, deshalb kein Gegenstand eines neuen Patentes sein könne.

Die Platinverluste während der Konzentration sind verschiedene und hängen teilweise von der Reinheit der einzudampfenden Säure ab.

Bei völlig reiner Säure beträgt der Verlust pro Tonne bei Säure von 93—94% Monohydrat = $\frac{1}{2}$ —1 g an Platin
 » » » 98—98 $\frac{1}{2}$ % » = 8—10 g » »

Säure, welche Stickoxyde enthält, löst in noch größerer Menge das Platin auf; es genügt bereits 0,0001 Stickstoff, um Platin in Schwefelsäure löslich zu machen.

Auch durch die Feuerung mit schwefelhaltiger Kohle leidet der Boden des Platinkessels, ebenso kann das Platin brüchig werden, wenn das Brennmaterial in unmittelbare Berührung mit demselben kommt.

Vorhandene Eisensalze scheiden sich bei der Konzentration in Form von Ferrisulfat teils als weißer kristallinischer Niederschlag, teils in Krusten ab, die teils an den Wänden und dem Boden anbrennen oder in der Säure schweben und sich an den Metallwänden scheuern.

Bleisulfat bleibt in der starken Säure gelöst und scheidet sich erst beim Verdünnen derselben mit Wasser als weißer Niederschlag aus.

Von Zeit zu Zeit muß der Apparat gereinigt werden, was am besten durch Auswaschen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und vorsichtigem Erwärmen vor sich geht.

X. Allgemeine Bemerkungen.

Schweflige Säure läßt sich aus dem Raume, in welchem die Kieselöfen stehen, nicht völlig ausschließen; es ist dies eine Sache der Unmöglichkeit.

Beim Chargieren der Öfen mit Kiesel, überhaupt jeder Zeit, sobald es notwendig ist, daß die Arbeitsöffnungen geöffnet werden müssen, dringen aus denselben, selbst bei stärkstem Zuge, weiße Dämpfe, welche schweflige Säure enthalten.

Die Arbeit bei den Kieselöfen, namentlich während des Beschickens, ist eine schwere.

Auch dringt stets durch die Risse und Sprünge im Ofengemäuer schweflige Säure in die Luft.

Dieses läßt sich selbst beim sorgsamsten Bau der Öfen nicht ganz beheben und nur dann, wenn der ganze Bau mit Frontplatten gepanzert wird, was jedoch teuer zu stehen kommt.

Es muß deshalb von den Arbeitern selbst dafür gesorgt werden, daß jeder entstehende Riß oder Sprung am Ofen sofort mit naßem Lehm oder besser Zement bestrichen wird.

In dem Raum, wo die Kammern aufgestellt sind, dürfen, bei sorgfältiger Leitung des Betriebes, sich keine Gase bemerkbar machen, vorausgesetzt, daß die Kieselöfen außerhalb des Kammergebäudes stehen und von letzterem durch eine Mauer getrennt sind.

Behufs Ventilation des Raumes und Abzug von Gasen bei etwa vorkommenden Undichtigkeiten der Kammern, Bruch der Gasleitungsrohre, der Probelöcher u. a. empfiehlt es sich, oberhalb des Daches einen langen Laternenaufsatz mit Jalousien aufzustellen.

Überhaupt muß man sich wenigstens einmal im Tage davon überzeugen, ob alle Lufteingänge gasdicht sind.

Namentlich ist dies notwendig bei jenem Rohre, welches die Röstgase von den Öfen zum Glover ableitet, sowie bei

allen Rohrverbindungen und Rohrleitungen des ganzen Systemes.

Entstehen in den eisernen Röhren Risse oder zeigen sich fehlerhafte Stellen, so verschmiert man dieselben am besten mit einem Gemisch aus Eisenpulver, Chlorammonium, Borax, Ton (Lehm), welches mit Wasserglas zu einem dicken Teig angerührt wird; die schadhafte Stelle selbst wird vorher mit Wasserglas bestrichen und dieses etwas eintrocknen gelassen, ehe man zum Auftragen der Masse schreitet.

Die Gase der schwefligen Säure äußern sich höchst ungünstig auf den Organismus.

Enthält die Luft $0,04\%$ schweflige Säure zugemischt und ist man gezwungen, in derselben sich bewegen und diese einatmen zu müssen, so tritt schweres Atmen auf; überhaupt ist ein Leben in einer Atmosphäre nicht mehr möglich, in welcher sich $0,05\%$ schwefliger Säure befinden.

Jene, welche an die Arbeit bei den Riesöfen nicht gewohnt sind, leiden an Husten, Verlust an Geschmack, mitunter Blutauswurf; einzelne können sich an den Geruch gar nicht gewöhnen und dürfen deshalb bei den Öfen nicht belassen werden.

Manche gewöhnen sich an die Röstarbeit, dieselben sehen jedoch bleicher aus wie die anderen Arbeiter, werden kurzsichtig, leiden an chronischem Husten, Appetitlosigkeit.

Man pflegt diesen Arbeitern täglich zweimal ein Glas Milch zu verabreichen.

Gegenmittel bei vielem Einatmen von schwefliger Säure, die in Form von leichter Vergiftung auftreten kann, ist stark verdünntes Ammoniak, außerdem Einatmen von Ammoniakgas, in der Art, daß man einen Schwamm mit schwachem Ammoniak besprengt und vor den Mund bindet.

Während des Chargierens und auch bei sonstigen Arbeiten, in einer, schweflige Säure haltenden Atmosphäre, soll der Arbeiter einen Lungenschützer aus weichem weißen Gummi tragen, in welchen Asbestwatte, mit sehr konzentrierter Natriumcarbonatlauge getränkt, eingelegt ist.

Mit diesem kann man ziemlich lange in einer Atmosphäre arbeiten, die stark mit schwefliger Säure versetzt ist.

Stickoxydverbindungen machen sich durch den Geruch nicht so bemerkbar, wie die schweflige Säure, so daß die Arbeiter diese Gase weniger fürchten wie die letzt-erwähnten.

Vergiftungen durch Stickoxydverbindungen können vorkommen in zwei Fällen:

a) bei schadhafte Kammern und b) beim Reinigen verschiedener Teile derselben.

Dieselben äußern sich in stark auftretenden Kopfschmerzen, Brechen, Abführen und überhaupt Erscheinungen, welche den Cholerasymptomen ähnlich sehen.

Gegenmittel: Milch, Branntwein, Zwiebeln werden von den Arbeitern selbst in vorkommenden Fällen angewendet.

Das wirksamste von allen ist starker Branntwein und viel frische Luft.

Die Vergiftungen mit Stickoxyd treten vorzugsweise beim Reinigen der Kammern auf.

Die jährliche Reinigung der Kammern, wie sie noch auf manchen Fabriken vorgenommen zu werden pflegt, ist mehr schädlich als nützlich, sowohl für die Menschen wie die Tiere und sollte eigentlich nur vorgenommen werden, wenn größere Ausbesserungen gemacht werden, so daß der ganze Betrieb mehrere Tage still stehen muß.

Ist jedoch eine Reinigung der Kammern unbedingt notwendig, so muß in den Kammern nur reine schweflige Säure vorhanden sein, was den Verlust von einigen hundert Kilogramm Kies oder Schwefel bedeutet.

Wasserdampf wird in die Kammern noch sechs Stunden lang geleitet nach der letzten Kiescharge, zu dem Zwecke, um die Kammerwände abzuspülen.

Sowie die Proben zeigen, daß keine Stickoxydverbindungen in der Kammerluft vorhanden sind, hört man mit dem Beschicken der Öfen auf, und verschmiert mit Lehm

alle Arbeitsöffnungen, Risse zc. luftdicht und unterbricht gleichzeitig die Verbindung mit dem Glover-Turm.

Nach zwölf Stunden können die Mann- und Probe-löcher aufgemacht werden.

Es müssen mindestens zwei Tage, vom letzten Chargieren gerechnet, vorübergehen, ehe man die Kammern beschreiten kann.

Im Laufe dieser zwei Tage muß man die sämtliche Bodensäure in den Kammern ablassen und an deren Stelle Wasser einlaufen lassen, soviel, daß der Boden in der Kammer 4 mm hoch mit Wasser bedeckt ist; dieses geschieht deshalb, weil der Bleiboden der Kammern uneben ist, und in den Vertiefungen stets noch Schwefelsäure zurückbleibt, welche, wenn nicht mit Wasser verdünnt, namentlich in der letzten Kammer, eine größere Menge Stickoxyde entwickeln könnte.

Von der Beendigung des Füllens der Kammer mit Wasser, bis zu Anfang etwaiger Remontarbeit müssen wenigstens zwölf Stunden vergehen.

Von der Zeit an, als das letzte Chargieren erfolgte, der Ofen zugeschmiert und die Verbindung von diesem zum Glover-Turm abgestellt worden, muß die Verbindung mit dem Schornstein hergestellt werden und ebenso alle Züge offen sein, damit vollständige Durchlüftung erfolgen könne.

Sollten im Glover-Turm irgend welche Arbeiten vorgenommen werden, so muß man auf denselben solange Wasser laufen lassen, bis der Ablauf weniger als 1° Bé zeigt.

Hierauf wird der Turmdeckel abgenommen, das untere Mannloch aufgemacht und den zweiten Tag darauf kann man die nötige Arbeit vornehmen.

Mit dem Gay-Lussac-Turm wird anders verfahren.

Sobald die schädlichen Gase aus den Kammern abgeleitet sind, was nicht weniger als zwei Tage in Anspruch nimmt, wird die Verbindung des Gay-Lussac-Turmes mit den Kammern unterbrochen.

Man muß nun wenigstens zwölf Stunden lang durch den Gay-Lussac-Turm 60° Bé schwere Säure laufen lassen,

um aus dem Füllmaterial die von demselben verschluckte Nitrosylschwefelsäure zu entfernen.

Sobald in der ablaufenden Säure durch Eisenvitriol-lösung nur unbedeutende Mengen von Stickoxyden angezeigt werden, hört man mit der weiteren Zuleitung der Schwefelsäure auf und läßt unter dem Krost einen starken Dampfstrom in den Turm eintreten, um die letzten Reste der Nitrosylschwefelsäure zu zerstören.

Dampf muß mindestens drei Stunden lang eingeleitet werden, worauf man von oben Wasser einlaufen läßt, solange, bis der Ablauf weniger als 1° Bé zeigt, worauf der Turm noch zwei Tage bei offenem Mannloch und Schluß des Zuges in dem Schornstein bedeckt bleibt.

Hierauf kann der Turm geöffnet und ohne Gefahr bestiegen werden.

Sobald Arbeiten in den Kammern oder in den Türmen vorgenommen werden, müssen die betreffenden Arbeiter Kleider und Stiefeln aus Gummi anziehen und Lungenschützer umbinden.

Gegen die Benützung des letzteren sträuben sich, leider! die meisten Arbeiter.

Dort, wo die Konzentration der Schwefelsäure in Glasretorten vorgenommen wird, pflegen äußerst selten Einrichtungen zu bestehen (Ventilationen u. dgl.), welche die heißen Dämpfe, besonders bei eintretendem Bruch einer Retorte ableiten würden; die Arbeiter sind gezwungen, in dieser Atmosphäre zu arbeiten.

Das Endresultat ist ein äußerst trauriges und äußert sich im Ausfallen der Zähne, der Haare, Bronchitis und Lungenkatarrhen.

Nur Abwesenheit aller Aufsicht oder Sparsamkeit am un rechten Orte kann derartige Erscheinungen erklärlich machen.

Um diesen Übelstand zu beheben, braucht man nur um Ventilation und gute Kühlung der heißen Säure Sorge zu tragen.

In manchen Fabriken wird auch das Abziehen der Säure aus den Retorten in äußerst primitiver Weise vor-

genommen, wobei die Säure noch 80—100° C heiß zu sein pflegt.

Es wird dabei in folgender Weise verfahren: Ein Arbeiter steigt auf den Ofen, umwickelt mittels eines Strickes den Hals der Retorte oder des Kolbens, lockert denselben etwas aus dem Bade (Eisen oder Sand) und hebt denselben hoch.

Ein oder zwei weitere Arbeiter, welche auf den Händen Lederhandschuhe tragen, greifen, sobald sie unter den Boden des Glasgefäßes reichen können, unter dieses, heben dasselbe völlig aus dem Ofen und stellen es in einen bereits vorbereiteten, mit weichem, trockenem Heu oder Stroh beschickten Korb.

Ist diese Operation glücklich vor sich gegangen, so wird der Korb mit dem Kolben auf eine Tragbahre gestellt oder auf eine Karre und auf jene Stelle gebracht, wo die Säure ausgegossen werden soll.

Nicht selten platzt ein solcher mit der heißen Schwefelsäure gefüllter Kolben, wobei die Arbeiter von dieser be-
gossen werden und verunglücken.

Das Ausgießen der Säure aus den Kolben, nachdem sich dieselbe etwas abgekühlt hat, in Ballons, erfolgt durch einfaches Ausgießen; selten wird ein Glasrohr in den Kolben eingeschoben, um eindringende Luft beim Ausgießen in den Kolben zu leiten.

An den meisten Unglücksfällen pflegen die Arbeiter zumeist selbst die Schuld zu tragen.

So ist es in den Fabriken verboten, die Säurekörbe auf dem Rücken zu tragen und die Arbeiter nehmen auf dieses Verbot keine Rücksicht.

Was die Druckfässer (Montejus) anbelangt, so muß die Bedienung derselben sorgfältig geschulten Leuten übertragen werden.

Die Regeln, in welcher Art und Weise diese benützt werden sollen, müssen an einer deutlich sichtbaren Stelle angebracht sein.

Die meisten Unglücksfälle bei diesen Apparaten kommen infolge von Unachtsamkeit, Unkenntnis mit der Behandlung derselben vor, nicht selten ist auch die fehlerhafte Konstruktion schuld daran.

Vorzugsweise muß auf das Ventil im Säurezuleitungsrohr Achtung gegeben werden, ebenso muß am Ende des Steigrohres eine Vorrichtung sich befinden, welche das Hinauswerfen der letzten Anteile Säure durch die Luft verhindert.

Glücklicherweise besitzt man eine Anzahl von Konstruktionen, welche automatisch arbeiten.

Es empfiehlt sich, diese Apparate mit einem Gitter zu umgeben, in welches nur der dazu bestimmte und eingelernte Arbeiter Zutritt hat; allen anderen muß der Zutritt oder das Manipulieren an diesem Apparate strengstens verboten werden.

Unglücksfälle durch Begießen mit Schwefelsäure kommen täglich in einer Schwefelsäurefabrik vor.

Durch Begießen mit heißer Säure entstehen Verbrennungen ersten Grades, die eine ärztliche Behandlung erfordern.

Beim Begießen mit kalter Säure ist es Hauptbedingung, zuerst die Stelle mit irgendeinem Lappen, Strohwisch u. dgl. trocken abzuwischen, ehe man dieselbe mit alkalischem (durch Soda oder Pottasche) und in Ermanglung dieses mit lauwarmem Wasser abwäscht.

Bei Beobachtung dieser, leider zu wenig bekannten Regel entstehen nie Brandwunden.

Nie darf eine mit Schwefelsäure begossene Stelle mit wenig Wasser benetzt werden, weil sonst die Temperatur beim Vermischen der Säure mit dem Wasser sehr hoch wird und Brandwunden erzeugt.

In dem Raum, in welchem Schwefelsäure in Ballons gegossen und gepackt wird, pflegt ein großes Bassin mit Wasser vorhanden zu sein, in welchem (auf 1000 l Flüssigkeit $\frac{3}{4}$ kg) Soda gelöst werden.

Begießt sich der Arbeiter mit Schwefelsäure, so springt derselbe in das Bassin und bringt das Wasser in Bewegung;

in den meisten Fällen endet die Sache mit einem kalten Bade ohne jede weiteren Folgen.

Ist diese Einrichtung nicht vorhanden, und ist auch die eingangs erwähnte Regel nicht bekannt, so wird die Stelle vorher mit sehr viel warmem Wasser, hierauf verdünnter Lösung von Natriumbicarbonat abgewaschen, sodann trockenes Natriumbicarbonat aufgestreut, reichlich mit einer Mischung aus Leinöl und Kalkwasser benetzt, mit hygroskopischer Watte belegt und schwach verbunden.

Die weitere Heilung ist die der gewöhnlichen Brandwunden, welche, nach Erfahrungen des Verfassers, mittels Tanninlösung am raschesten zur Heilung gelangen, ebenso hat sich eine Mischung von Wismutnitrat und Dermatol, oder Dermatol allein als wirksam erwiesen.

Chemische Kontrolle des Betriebes der Schwefelsäure-Fabrikation.

Die Kontrolle des Betriebes erfolgt zumeist deshalb, um die Mengen der verschiedenen Stoffe zu bestimmen, deren Gewicht zu wissen unbedingt nötig ist.

Die Grundlagen, auf welchen die Gewichtsanalyse basiert ist, unterscheiden sich im allgemeinen in nichts von den qualitativen Methoden und der Herstellung chemischer Verbindungen; der Unterschied liegt nur in der größeren Sorgfalt, welche an die Ausführung gewendet werden muß.

Durch die Verfahren, welche in der Gewichtsanalyse Verwendung finden, werden aus den zu untersuchenden Verbindungen die einzelnen Bestandteile abgetrennt und in eine solche Form gebracht, daß man die Menge derselben genau erkennen und bestimmen kann.

Die Gewichtsanalyse ist tatsächlich die Grundlage aller chemischen Operationen; die einzige Unannehmlichkeit besteht jedoch darin, daß dieselbe viel Zeit in Anspruch nimmt.

Die volumetrische Analyse (Maßanalyse) ist bedeutend expeditiver, aber weniger genau und nur dort anwendbar, wo es nicht auf eine ganz besondere Genauigkeit ankommt.

Sie besteht im Prinzip darin, daß in einer Lösung, in welcher sich die zu untersuchende Substanz befindet, durch eine zweite Lösung, welche passend auszuwählen ist, die Gegenwart der ersteren sich auf allmählichen Zusatz der letzteren

durch augenfällige Änderung der Farbe die Beendigung des Reaktionsprozesses äußert, oder durch Zusatz einer inerten Substanz, zur Äußerung gebracht wird.

Das Reaktiv, mittels welchem diese Erscheinungen hervorgerufen werden, wird Titer genannt und die aus diesem in bestimmten Gewichtsverhältnissen gemachte Lösung heißt »Volumetrische Normallösung«.

Diese maßanalytischen Verfahren besitzen den Vorteil, daß sich eine große Anzahl von Analysen gleicher Stoffe außerordentlich rasch, mit einem und demselben Reagens und den einfachsten Vorrichtungen, beenden läßt.

Andererseits ist die Zahl der Reaktionen, über welche man verfügen kann, nur eine beschränkte, und außerdem unterworfen verschiedenen Bedingungen, welche direkt eingehalten werden müssen und meistens von dem Indikator abhängen, welcher die Beendigung der Reaktion anzeigen soll.

Sodann hängt die Genauigkeit einer solchen Bestimmung ab von der Sorgfalt, mit welcher die Normallösungen hergestellt werden und der Reinheit der Stoffe, welche zur Herstellung dieser verwendet werden.

Ein weiterer Fehler kann hervorgerufen werden durch ein Zuviel der Normallösung, sowie durch die ungenaue Teilung der verwendeten Vorrichtungen, der Wärme der umgebenden Luft, der Ausdehnbarkeit (Dilatation) der Flüssigkeiten, der Kapillarität in den Röhren und Größe der Öffnungen, durch welche die Lösungen tropfenweise abgelassen werden.

Trotz alledem wird die Maßanalyse der Gewichtsanalyse vorgezogen in jenen Fällen, wo es sich, wie im Fabriksbetriebe, um weniger genaue Bestimmungen handelt, die rasch beendet werden müssen.

Die Normallösungen enthalten in 1 l stets die betreffende Substanz in einer ihrem Äquivalentgewichte entsprechenden Gewichtsmenge aufgelöst.

Erweist sich eine solche Konzentration zu stark, so bedient man sich entweder der Halb-Normalen ($1/2=N$) oder Zehntel-Normalen ($1/10=N$) Lösung; in diesem Falle

ist im Liter des Reaktives das halbe Äquivalentgewicht oder der zehnte Teil desselben vorhanden.

I. Reagentien, Normallösungen, Indikatoren.

Die Zahl der Reagentien, welche zur Untersuchung der im Laufe des Betriebes einer Schwefelsäurefabrik vorkommenden Verbindungen, Gase u. a. Verwendung finden, ist eine beschränkte.

Hauptsächlich sind es volumetrische Lösungen, welche verwendet werden.

Dieselben enthalten für gewöhnlich in 1 l die betreffende Substanz in einer ihrem Äquivalentgewichte entsprechenden Gewichtsmenge aufgelöst.

Dieselben werden bezeichnet mit:

N. = Normallösung;

$\frac{1}{2}$ -N. = Halbnormallösung;

$\frac{1}{10}$ -N. = Zehntelnormallösung (Dezinormale);

$\frac{1}{100}$ -N. = Zehntelnormallösung;

2 N. = Doppelnormallösung.

Die gebräuchlichste von allen volumetrischen Lösungen stellt man am besten, um die Genauigkeit der Resultate zu erhöhen, als Dezinormallösungen, $\frac{1}{10}$ -N., her.

Die Reagentien müssen soweit wie tunlich in Flaschen von schwer schmelzbarem Kaliglas, welches kein Arsen und Blei enthält, durch Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden, aufbewahrt werden; geschlossen werden dieselben mit eingeschliffenem Glasstopfen.

Die Glasstopfen jener Flaschen, welche mit Alkalihydratlösungen oder festem Alkali, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen das Glas angreifenden Stoffen gefüllt sind, müssen stets mit Vaselin gefettet werden.

Reagentien, welche durch Licht leiden, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoffammon, Chlorwasser, Silbernitrat u. dgl. müssen in dunkelbernsteingelb gefärbten Gläsern aufbewahrt werden.

Reagiergläser benützt man aus dünnem weißen Glas ohne Bodennarbe von nicht zu großer Länge und Weite, so daß dieselbe mit dem Daumen, wenn notwendig, zugedeckt werden können.

Die empfehlendsten sind: $^{130}/_{13}$ mm, $^{160}/_{13}$ mm, $^{160}/_{16}$ mm, $^{160}/_{18}$ mm, wovon die obere Zahl die Länge, die untere die Weite andeutet.

Reagierkelche mit Fuß sind ebenfalls notwendige Hilfsstücke eines chemischen Laboratoriums.

Das Reagierglasgestelle und ein größeres Reagierglasabtropfbrett, eingerichtet zur Aufnahme reiner Reagiergläser; Erlensmayer'sche und gewöhnliche Kolben; und Kochflaschen; Bechergläser; Zylinder geaicht und ungeaicht, Büretten, Bürettenhalter, Meßkolben geaichte; Pipetten; geaichte Pipetten = Etagèren und anderes Zubehör vorhanden sein müssen, ist selbstverständlich.

Die meisten dieser Apparate sollten aus dem sogenannten »Jenaer Geräteglas« hergestellt sein; doch findet man dafür vollkommenen Ersatz in dem von Dr. Peters & Kost in Berlin N. in den Handel gebrachten und billigeren Apparatenglase.

Zur Aufnahme und Aufbewahrung großer Mengen von volumetrischen Lösungen eignet sich besonders der Titrierapparat nach Peters & Kost (Fig. 1), welcher die Vorteile einer leichten Füllung, automatischen Einstellung des Nullpunktes zc. und den ganz besonderen Vorzug verbindet, daß durch eine Hahnumdrehung sofort nach erfolgter Titration die nicht verbrauchte Normallösung wieder in die Vorratsflasche zurückgeleitet werden kann.

Die einfache Handhabung des Apparates ist folgende:

Durch einen Druck auf den Gummiball a, welcher auf einem Dreiwegestück sitzt, mittels dessen der Überdruck aus der Flasche entfernt werden kann, füllt sich aus der Vorratsflasche b bei geschlossenem Hahn c das Meßgerät d mit dem Reagens.

Die überschüssige Flüssigkeit fließt in die obere Kugel und von da bei Öffnung des Hahnes *c* sofort wieder in die Borratsflasche zurück.

Während des Füllens muß selbstverständlich der Dreivegehahn *e* die Kommunikation zwischen dem Meßgerät und dem in die Borratsflasche ragenden Rohre *f* herstellen.

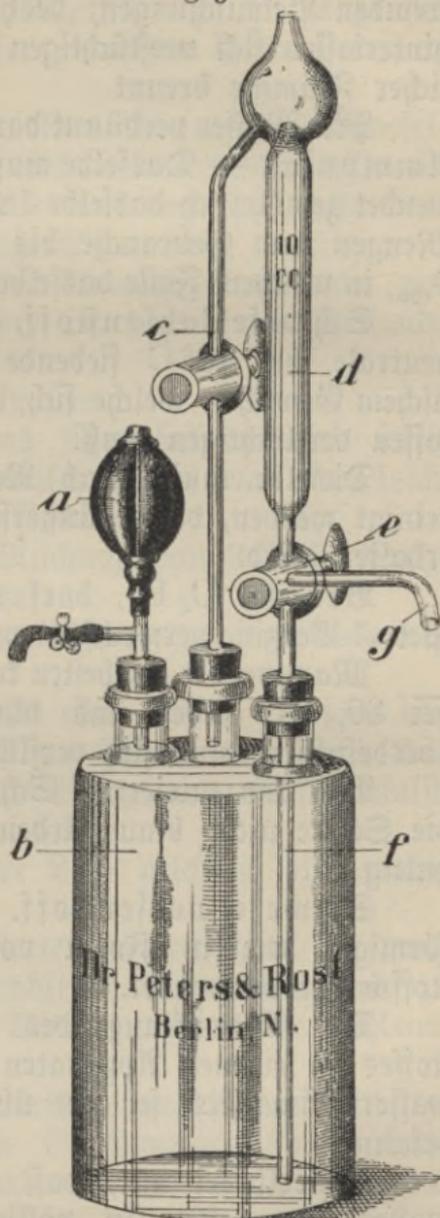
Sobald das Meßgerät gefüllt ist, öffnet man zur Entfernung des Überdruckes einen Augenblick den Quetschhahn am Dreivegestück.

Durch eine halbe Drehung des Dreivegehahnes kann man nun die Flüssigkeit aus Rohr *g* tropfenweise oder im Strahl ausfließen lassen.

Die zur Titration nicht verbrauchte Menge Normallösung kann durch eine weitere Drehung des Hahnes sofort wieder in die Borratsflasche zurückgeleitet werden.

Ehe an die Aufzählung der nötigen Reagentien geschritten wird, sei hier ausdrücklich bemerkt, daß dort, wo von Wasser gesprochen wird, darunter stets reines, destilliertes, wo tunlich nochmals ausgekochtes, also luft- und kohlensäurefreies Wasser gemeint sei.

Fig. 1.



Von den Reagentien selbst sollen vorhanden sein:

Absoluter Alkohol sowohl, wie 90%iger und 95%iger Weingeist, welcher vollständig frei ist von fremden Beimischungen, deshalb ohne jeden Rückstand zu hinterlassen sich verflüchtigen muß und angezündet mit bläulicher Flamme brennt.

Mit Wasser verdünnt darf derselbe nicht sauer reagieren. Ammoniak. — Dasselbe muß völlig chlorfrei sein; man verwendet gewöhnlich dasselbe 18—19%ig und verdünnt kleine Mengen zum Gebrauche bis zum spezifischen Gewichte von $0,96$, in welchem Falle dasselbe etwa 10% Ammoniak enthält.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 . — Farblose, flüchtige, neutrale bei $46^\circ C$ siedende Flüssigkeit von $1,272$ spezifischem Gewichte, welche sich, ohne jeden Rückstand zu hinterlassen verflüchtigen muß.

Dieselbe muß durch Rektifikation über Bleioryd gereinigt werden, da sie äußerst selten im Handel völlig rein erhalten wird.

Benzol, C_6H_6 , darf nicht mit Benzin, namentlich Petrol-Benzin, verwechselt werden.

Man wendet am besten kristallisierbares Benzol, welches bei $80,5^\circ C$ siedet und ohne Rückstand zu hinterlassen überdestilliert oder sich verflüchtigt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, darf es die Säure nicht blau färben, da sonst dasselbe Thiophenhaltig ist.

Schwefelwasserstoff. Derselbe wird sowohl in gasförmiger wie in Form von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser verwendet.

Die Entwicklung des gasförmigen Schwefelwasserstoffes in eigenen Apparaten und Herstellung des Schwefelwasserstoffwassers sei hier übergangen, da wohl allgemein bekannt.

Bemerkt sei nur, daß man das Schwefelwasserstoffwasser am besten in völlig vollgefüllten Flaschen von braunem Glase aufbewahrt und den Kork mit Paraffin vergießt.

Das Schwefelwasserstoffwasser zersetzt sich unter Einwirkung der atmosphärischen Luft sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel.

Aufbewahrt werden die vollgefüllten nicht zu großen Flaschen umgekehrt unter Wasser an einem kalten Orte, am besten im Keller.

Im Laboratorium selbst sollte man weder Schwefelwasserstoffgas entwickeln, noch Schwefelwasserstoffwasser im Vorrat halten, noch damit Reaktionen vornehmen, da dasselbe auf die meisten Metallsalze Einwirkung ausübt.

Schwefelsäure. — Man benützt eine solche von $1,840$ spezifischem Gewichte, oder im verdünnten Zustande, meistens 10% ig.

Dieselbe muß chemisch rein sein.

Salpetersäure. — Das Monohydrat wird selten als solches verwendet; meistens benützt man eine solche von $1,153$ und $1,2$ spezifischem Gewichte.

Königswasser ist eine Mischung von 3 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure.

Diese Gewichtsmengen unterliegen sehr oft bedeutenden Änderungen.

Schweflige Säure erhält man durch Sättigen von Wasser mit gasförmiger schwefliger Säure oder durch Ansäuern einer frisch bereiteten Lösung von Natriumsulfit (1:10) mit verdünnter Schwefelsäure.

Sie muß vor Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt werden.

Oxalsäure, in kristallisierter fester Form, sie muß beim Erhitzen auf dem Platinbleche, ohne Rückstand zu hinterlassen, verdampfen; die Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig.

Die mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung darf auf Zusatz von Bariumnitratlösung keine Trübung, überschüssige Natronlauge kein Ammoniak entwickeln.

Kaliumhydroxyd, Alkali. — Trockene, weiße, schwer zerbrechliche, an der Luft feucht werdende Stücke oder

Stäbchen, welche auf der Bruchfläche ein kristallinisches Gefüge zeigen, welches frei von Kaliumkarbonat, Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat sein muß.

Man benützt vorzugsweise 10%ige Lösung, welche bei-
läufig ein spezifisches Gewicht von $1,08$ besitzt.

Natriumhydroxid, Ätznatron, sieht dem Alkali in seinem äußern Aussehen außerordentlich ähnlich, es darf keine Chlorat-, Karbonat-, Sulfat-, Nitrat-, Tonerde- und Kieselsäureverbindungen enthalten.

Man pflegt gewöhnlich eine 10%ige Lösung von $1,115$ spezifischem Gewichte zu benützen.

Natriumsulfit in fester kristallisierter Form; das im Handel vorkommende Präparat ist von hinreichender Reinheit.

Die wässerige Lösung aus 1 Teile des Salzes in 10 Teilen Wasser wird bei Bedarf hergestellt, da sich dieselbe leicht zersetzt.

Die wässerige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, dient als Ersatz der schwefligen Säure.

Kupfer, metallisches, in Form von Draht, Spänen oder Blech von etwa 1 mm Stärke und 12—15 mm Länge.

Die Handelsware muß von anhängenden Unreinigkeiten, Fett u. a. durch Behandlung mit Salzsäure gereinigt werden.

Es darf ferner keinen Arsenik enthalten.

Zu diesem Zwecke löst man $0,5$ g des zu untersuchenden Kupfers in konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmung und unterwirft diese Lösung der Arsenprobe nach Gutzeit.

Diese wird in folgender Weise ausgeführt: In ein Reagierglas von 150 mm Länge und 15—18 mm Durchmesser wird ein Stückchen reines Zink von 1— $1,25$ g Gewicht und 5 cm^3 einer vorher bereiteten und erkalteten Lösung von 10 cm^3 Schwefelsäure von $1,835$ spezifischem Gewichte und 190 cm^3 Wasser gegeben.

Die letzterwähnten Reagentien müssen unter allen Umständen vorher auf Abwesenheit von Arsenik geprüft werden.

Zu dieser Mischung wird 1 cm^3 der Lösung des Kupfers in Schwefelsäure zugefügt, das Glas mit einem etwa 10 mm langen losem Bausch von Glaswolle oder hygroskopischer Watte, welche früher mit einer $0,5\text{ cm}^3$ Bleiacetatlösung befeuchtet worden ist, geschlossen, darauf ein Stückchen Filtrierpapier gebunden und dasselbe mit Salpetersäure angesäuertes Silbernitratlösung betropft.

Man stellt das Glas in einen dunklen Raum und läßt zwei Stunden lang ruhig stehen.

Wäre Arsen vorhanden, so sieht man auf dem Papier dunkelgelbe Flecke, welche auf Zusatz von Wasser braun oder schwarz werden.

Antimonflecke sehen schwarz oder braun aus und werden nach dem Trocknen gelb.

Eisen wird am besten in Form von Blumen- oder Klavier-Draht oder Pulverform verwendet.

Zink. — Man hält dasselbe entweder in Stangenform oder granuliert oder als Zinkseile vorrätig.

Es muß entschieden arsenfrei sein.

Zinn wird als bleifreies Blatzinn verwendet.

Das Stanniol des Handels enthält nur Spuren von Blei, welche in den meisten Fällen nicht in Betracht kommen.

Brom kann in vielen Fällen durch Chlor und dieses durch Brom ersetzt werden.

Dasselbe ist tief rotbraun, flüchtig, in dünnen Schichten hyazinthrot. Es ist sehr flüchtig und verdampft bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung braungelber schwerer Dämpfe von chlorähnlichem, eigentümlichem, erstickendem unangenehmen Geruche, welcher die Atmungsorgane angreift.

Wasser löst etwa 3% Brom auf, färbt sich damit orangegelb und wird in dieser Form — Bromwasser — meistens verwendet.

Es darf kein Jod und Chlor enthalten und muß sich in Natronlauge zu einer farblosen, dauernd klar bleibenden Flüssigkeit auflösen.

Kaliumnitrat in fester Form, muß frei von Chloriden und Sulfaten sein, kann durch Natriumnitrat ersetzt werden.

Aluminium in Drahtform; ersetzt in vielen Fällen das Zink behufs Herstellung von Wasserstoffgas.

Kaliumchromat. In gelben Kristallen, welche bei Bedarf gelöst werden, um als Indikator zu dienen.

Die wässrige Lösung darf durch Phenolphthaleinlösung nicht gerötet und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Kaliumpermanganat. — Dunkelviolette, fast schwarze Kristalle von stahlblauem Glanze, zerrieben ein karmoisinrotes Pulver gebend, welches sich in etwa 16 Teilen kalten oder drei Teilen siedenden Wassers zu einer blauroten oder rotvioletten Flüssigkeit löst, welche unter dem Namen »Chamäleonlösung« bekannt ist.

0,5 g desselben müssen mit 2 cm³ Weingeist und 25 cm³ Wasser zum Sieden erhitzt, ein farbloses Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Bariumnitrat (Sulfate) noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisierend (Chloride) getrübt wird.

Wird einer Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 cm³ heißem Wasser allmählich Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, so darf eine Mischung von 2 cm³ des klaren Filtrates mit 2 cm³ Schwefelsäure beim Überschütten mit 1 cm³ Ferrosulfatlösung eine braune Zone (Nitrate) nicht zeigen.

Natriumkarbonat. — Verwendet wird wasserfreies Salz, Na₂CO₃, welches vollständig frei von Chloriden und Sulfaten sein muß.

Die Lösung im Verhältnisse von 1 = 10 ist am besten stets frisch zu bereiten, da sie bei längerem Stehen die Glasstopfen verkittet.

Chlorammonium. — Weißes, geruchloses, luftbeständiges Kristallpulver, beim Erhitzen flüchtig, in 3 Teilen kaltem und 1 Teil siedendem Wasser löslich, in Weingeist fast unlöslich.

Die wässerige Lösung muß neutral sein und darf weder durch Schwefelwasserstoff dunkel gefärbt oder gefällt (Kupfer, Blei), noch durch Baryumnitrat getrübt (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat weiß getrübt (Calcium) oder verdünnter Schwefelsäure weiß getrübt (Blei) werden.

Eine Rotfärbung würde durch Rhodanammonium bedingt werden, welches im Ammoniakwasser enthalten ist. 20 cm³ der wässerigen Lösung dürfen durch 5 cm³ Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden.

1 g Salmiak, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, muß einen weißen, bei höherer Wärme flüchtigen Rückstand geben; ein Rückstand würde aus teerigen und unorganischen Salzen bestehen können.

Ammoniumkarbonat. Kompakte, durchsichtige Massen, hart von stark ammoniakalischem Geruche, mit Säuren aufbrausend, an der Luft verwitternd.

0.5—1 g werden in einem Porzellanschälchen im Dampfbade erhitzt. Bleibt ein Rückstand zurück (von Chlorammonium, Ammoniumsulfat oder feuerbeständigen Bestandteilen), so wird derselbe über freier Flamme erhitzt, verflüchtigt sich der Rückstand nicht, so sind Calciumsalze und andere Verunreinigungen vorhanden.

Auf Zusatz von Silbernitratlösung zu einer wässerigen Lösung des Ammonkarbonates entsteht anfangs ein weißer Niederschlag, der nach und nach blaßgelb wird.

Man setzt Silbernitrat solange zu, bis in einer abfiltrierten Probe durch weiteren Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr entsteht oder auf Zusatz von Salzsäure ein geringer Niederschlag von Silberchlorid sich bildet.

Das Filtrat reagiert alkalisch.

Ist der Niederschlag mehr oder minder bräunlich gefärbt, so ist Ammoniumthiosulfat vorhanden.

Um Arsensulfid vom Antimonsulfid zu unterscheiden, eignet sich Ammoniak nicht, sondern es muß an Stelle dieses eine Lösung aus 1 g Ammonkarbonat in 10 cm³ Wasser Verwendung finden.

Chlorbaryum. — Farb- und geruchlose Kristalle, welche bei 58° C teilweise, bei 120° C völlig das Kristallwasser verlieren, sich ziemlich leicht im Wasser lösen.

Die wässrige Lösung muß neutral reagieren und durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak nicht verändert werden (sonst Metalle vorhanden).

Wird die wässrige Lösung mit einem geringeren Überschuße von Schwefelsäure ausgefällt, so darf das Filtrat nach dem vollständigen Verdampfen und Erhitzen in einer Platinschale keinen Rückstand hinterlassen (feste Basen und Salze).

Läßt man das Salz einige Stunden mit verdünntem Alkohol unter Umschütteln stehen, so muß der angezündete Weingeist mit gelblichgrüner Flamme brennen; ist die Flammenfärbung rot, so ist Strontian vorhanden.

Baryumnitrat. — Farblose Kristalle, welche mit Wasser farblose neutrale klare Lösung geben müssen.

Die wässrige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf durch Silbernitrat nicht ausgefällt werden (sonst Chlor vorhanden). Die wässrige Lösung wird mit einem Überschuße von Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat darf beim Eindampfen und Glühen nur Spuren eines glühbeständigen Rückstandes hinterlassen.

Zinnchlorür in fester kristallinischer Form.

Dieses Salz löst sich in wenig Wasser unzersetzt auf, mit viel Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und weißes Zinnorychlorür.

In gelöster Form als spezifisch schwere, blaßgelbliche, lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit erhält man es in der Art, daß man 5 Gewichtsteile kristallisiertes, zerriebenes Zinnchlorür in einen entsprechend großen Kolben bringt, mit einem Gewichtsteile rauchender Salzsäure übergießt und mit einem Glasstabe alles gut durcheinander mischt.

Den Kolben verschließt man mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen, dessen eine Bohrung ein nicht zu

enges Gaszuführungsrohr, dessen andere ein Gasabzugsrohr enthält.

Durch das Zuführungsrohr leitet man einen Strom von Salzsäuregas, das durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet wird.

Der Kolben muß während der Gaseinleitung in kaltem Wasser stehen.

Das Volumen des Kolbeninhaltes nimmt sichtbar zu, sowie eine Volumenvermehrung nicht mehr erfolgt, ist die Sättigung der Flüssigkeit beendet.

Man läßt die Lösung hierauf an einem kühlen Orte in gut geschlossenem Glasstöpselgefäße solange absetzen, bis sie sich geklärt hat und filtriert sie endlich durch Glaswolle.

Bleiacetat. — Farblose, durchscheinende, schwach verwitternde Kristalle, welche schwach nach Essigsäure riechen, sich in etwa 3 Teilen Wasser und 29 Teilen Weingeist lösen.

Die wässerige Lösung besitzt einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack, ist nur schwach opalisierend und muß durch Kaliumferrocyanidlösung rein weiß gefällt werden (rötlich-grauer Farbenton zeigt Kupfer an), ebenso muß auf überschüssig zugesetzte Ammoniumcarbonatlösung das Filtrat farblos sein (blaue Färbung: Kupfer).

Silbernitrat. Farblose tafelförmige Kristalle oder mehr oder weniger glänzende harte Stäbchen, welche auf dem ziemlich ebenen Bruche ein radiales oder strahliges kristallinisches Gefüge mit deutlichem, aber nicht hohlem Mittelpunkt zeigen.

Der Geschmack ist scharf metallisch bitter.

Die wässerige Lösung ist neutral und gibt auf Zusatz von Salzsäure einen weißen käsigen Niederschlag, welcher am Licht schnell grau bis violett wird, sich in Ammoniak leicht löst und eine klare farblose Flüssigkeit gibt.

Ist diese trübe, so könnte dies von einer Gegenwart von Wismut oder Blei herrühren, Blaufärbung würde Kupfer anzeigen.

Das nach dem Ausfällen des Silbernitratcs mittels Salzsäure erhältliche Filtrat darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Das Silbernitrat muß in braunen oder bernstein-gelben Flaschen ohne Zusatz irgend eines organischen Zwischenmittels aufbewahrt werden, da es sich sonst (am Lichte) schwärzen würde.

Ferrosulfat — Eisenvitriol —. Klare ausgebildete Kristalle von grüner Farbe, oder mittelfeines weißes, im Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver, welches in wohlverförkten Gläsern aufbewahrt werden muß, da dasselbe begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Als Reagens wird es in Form von Lösung verwendet, und zwar in der Art, daß man 1 Teil des Eisenvitriols in einem Gemische aus 1 Teil Wasser und 1 Teil verdünnter Schwefelsäure löst, oder aber bloß aus 1 Teil Eisenvitriol in 10 Teilen Wasser herstellt.

Das Wasser muß vor Verwendung ausgekocht werden und unter Verschluss erkalten, damit keine Luft zutreten kann.

Man bereitet am besten stets die Lösung frisch bei Bedarf.

Bei größeren Mengen ist Zusatz von Schwefelsäure unbedingt nötig, denn diese soll die zu rasche Drydation des Präparates verhindern.

Jod. — Graphitähnliche, metallisch glänzende, kristallinische Schuppen, Blättchen oder Tafeln, von eigentümlichem, chlorähnlichem Geruche und herbem scharfen Geschmacks, die langsam an der Luft verdunsten und beim Verdampfen einen schweren dunkelvioletten Dampf entwickeln, welcher die Atmungsorgane scharf angreift.

Dasselbe ist in Wasser nur wenig (auf Zusatz von Tannin vollständig) löslich, wohl aber in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, fetten Ölen.

Es muß sich in der Wärme vollständig verflüchtigen; wird 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 cm³ Wasser geschüttelt und filtriert, das Filtrat in 2 Teile geteilt, so darf in dem

ersten Anteile des Filtrates, welches bis zur völligen Entfärbung mit $\frac{1}{10} = N.$ = Natriumthiosulfatlösung versetzt und dem dann 1 Körnchen Eisenvitriol, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge zugesetzt wird, nach dem gelinden Erwärmen, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure keine blaue Färbung entstehen (sonst Jodcyan vorhanden).

Die andere Hälfte des Filtrates versetzt man mit Ammoniak im Überschusse, fällt mit überschüssig zugesetzter Silbernitratlösung aus, filtriert und übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure, so daß nur eine Trübung, aber kein Niederschlag entsteht (zeigt die Gegenwart von Chlor an).

Jodkalium. Weiße, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Kristalle von scharfem, salzigem bitterlichen Geschmacke, leicht im Wasser löslich.

Gerieben auf befeuchtetes blaues Lackmuspapier gebracht, darf es dieses nicht sofort violettblau färben.

Die wässrige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoff (sonst Metalle, Kupfer, Blei, vorhanden), noch durch Baryumnitratlösung (Sulfate) verändert werden, noch sich mit 1 Körnchen Eisenvitriol und einem Tropfen Eisenchlorid nach Zusatz von Natronlauge gelinde erwärmt, beim Übersättigen mit Salzsäure blau färben (Thankalium).

Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) darf bei alsbaldigem Zusatz von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort färben (jodsaures Kalium).

20 cm³ der wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 g Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (blaue Färbung zeigt Eisen an).

Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 cm³ Natronlauge sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, so darf sich Ammoniakgeruch nicht entwickeln (Nitrate).

Löst man genau 0,2 g Jodkalium in 2 cm³ Ammoniak und versetzt mit 13 cm³ $\frac{1}{10} = N.$ = Silbernitratlösung und filtriert von dem entstandenen Niederschlage ab, so darf das Filtrat, nach Übersättigung mit Salpeter-

säure, innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt noch dunkel erscheinen (Kaliumbromid, Kaliumchlorid).

Würde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure in dem letzterwähnten Filtrate ein schwarzer Niederschlag entstehen, so ist Kaliumthiosulfat vorhanden, welches nicht selten zugesetzt wird, um das Gelbwerden des Jodkaliums zu verhindern.

Als Reagens angewendet, im Verhältnisse von 1 Teil Jodkalium in 10 Teilen Wasser gelöst, muß es stets frisch bereitet werden, wozu man ausgekochtes luftfreies Wasser benutzen muß.

Das Jodkalium muß absolut frei von Jodsäure sein.

Natriumthiosulfat. — Farb- und geruchlose Kristalle, sich etwas feucht anführend, welche schon in gleichen Teilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind.

Die wässrige Lösung reagiert etwas alkalisch und zerfällt bei längerem Stehen unter Abscheidung von Schwefel.

Man bereitet stets frische Lösung bei Bedarf.

Herstellung volumetrischer Lösungen.

Normal-Salzsäure.

36,37 g Salzsäure im Liter enthaltend.

Man mischt 130 cm³ Salzsäure von 1,163 spezifischem Gewichte mit Wasser von 15° C, so daß die Gesamtmenge nicht einen ganzen Liter ausmacht.

Der Gehalt der verdünnten Säure wird in folgender Weise festgestellt:

Man bringt 10 cm³ N.-Natronlauge in ein Kölbchen, verdünnt mit 20 cm³ Wasser, fügt 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und läßt von der vorerwähnten verdünnten Lösung aus einer graduierten Bürette solange Salzsäure

zutropfen, bis die rote Farbe mit dem letzten Tropfen verschwunden ist; dabei muß fortwährend umgerührt werden.

Angenommen: 10 cm³ der Säure benötigen zu ihrer Sättigung 11 cm³ N.-Natronlauge, so müssen je 10 cm³ der Säure auf 11 cm³ verdünnt werden, da gleiche Teile Säure zu ihrer Sättigung gleiche Teile N.-Natronlauge benötigen.

Waren von der Säuremischung 950 cm³ vorhanden, so müssen diesen noch weitere 95 cm³ Wasser zugesetzt werden.

Man nimmt zu einem neuen Versuche 50 cm³ der Säure, welche durch 50 cm³ N.-Natronlösung neutralisiert werden muß.

Diese Probeversuche müssen mit der größten Sorgfalt ausgeführt werden.

Am genauesten verfährt man, wenn man eine gewichtsanalytische Bestimmung der N.-Salzsäure mittels Silbernitratlösung, als Chlorsilber, ausführt und auf Grund dieser die Verdünnung vornimmt.

Die N.-Salzsäure ist nach jeder Richtung hin äquivalent der N.-Schwefelsäure und wird in allen Fällen dieser letzteren vorgezogen.

Vorzugsweise benützt man dieselbe als $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure.

1 cm³ der N.-Salzsäure enthält 0,03637 freien Chlorwasserstoff, HCl, und sättigt

- 0,056 g Kalihydrat, KOH,
- 0,069 » normal. Kaliumcarbonat, K₂CO₃,
- 0,100 » prim. Kaliumcarbonat, KHCO₃,
- 0,040 » Natriumhydrat, NaHO,
- 0,053 » Natriumcarbonat, Na₂CO₃,
- 0,143 » krist. Natriumcarbonat,
- 0,084 » primär. Natriumcarbonat, NaHCO₃,
- 0,017 » Ammoniak, NH₃,
- 0,0028 » Calciumoxyd.

Zehntel-Normal-Jodlösung.

12,653 g Jod im Liter.*)

Wie man zur Herstellung der Jodlösung schreitet, stellt man sich reines Jod her, indem man auf einem Wasserbade eine entsprechende Menge zerriebenes Jod in einer Porzellan- schale unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe erhitzt, so daß alle Feuchtigkeit sowie vorhandenes Jodcyan und der größte Teil von Brom- und Chlorjod verdampfen.

Nach etwa 20 Minuten wird das Jod in eine Porzellanreibschale (solche von Metall sind völlig auszuschließen) gebracht, und dort mit fünf Gewichtsprozenten trockenem Jodkalium zusammengerieben, damit alle noch etwa zurück- gebliebenen Bromide und Jodide zersetzt werden.

Dieses Gemisch wird dann in eine Porzellan- schale, deren Rand abgeschliffen ist, gebracht, mit einer dicht schließenden Glasplatte bedeckt und im Sandbade erhitzt.

Das an der Glasplatte sich ansetzende Jod wird sorg- fältig gesammelt und in einem Glase wohlverschlossen auf- bewahrt.

Von diesem resublimierten Jod wiegt man etwa 15 g ab, ebenso 20 g jodsäurefreies Jodkalium, bringt in einen Kolben und übergießt mit 50 cm³ Wasser.

Ist Lösung — nach längerem Stehen und öfterem Um- schütteln erfolgt — so verdünnt man mit Wasser fast bis zu einem Liter.

Diese Lösung muß auf ihren richtigen Gehalt mittels $\frac{1}{10}$ -N.-Thio- sulfatlösung gestellt werden:

Zu diesem Zwecke bringt man 10 cm³ $\frac{1}{10}$ -N.-Thio- sulfatlösung in ein Kölbchen, verdünnt mit 30—40 cm³ Wasser, fügt 5—10 Tropfen frisch bereiteter Stärkelösung hinzu und läßt unter Umschwenken tropfenweise die Jod- lösung zufließen, bis durch den letzten Tropfen die Flüssig- keit gerade blau wird.

*) An Stelle von 12,653 g pflegt man gewöhnlich 12,65 g oder abgerundet 12,7 g Jod abzuwiegen. Ist man jedoch im Besitze einer guten analytischen Waage, dann empfiehlt es sich, die richtige Menge Jod sorgfältig abzuwiegen.

Man wiederholt diesen Vorversuch drei- bis viermal und zieht dann das Mittel.

Angenommen: 10 cm³ $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung verbrauchten bis zur Blaufärbung 9,4 cm³ der Jodlösung, so enthält diese soviel Jod, daß die 10 cm³ der $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung gebunden sind.

Es sind deshalb 9,4 cm³ Jodlösung bis zu 10 cm³, oder 940 cm³ Jodlösung bis zu 1000 cm³ zu verdünnen.

Angenommen jedoch, es waren 970 cm³ Jodlösung vorhanden, so müssen diese

$$940 : 1000 = 970 : x$$

$$x = 1032$$

auf 1032 cm³ mit Wasser verdünnt werden.

Durch weitere Versuche muß man sich überzeugen, daß die gleiche Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung durch die gleiche Anzahl der $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumthiosulfatlösung entfärbt wird und ein weiter zugesetzter Tropfen Blaufärbung hervorruft.

Diese $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung enthält in 1 cm³ 0,012653 g Jod und entspricht:

- 0,024764 g Natriumthiosulfat, Na₂S₂O₃,
 - 0,0035 » Chlor, Cl,
 - 0,0080 » Brom, Br,
 - 0,00745 » Kaliumchlorid, K Cl,
 - 0,0119 » Kaliumbromid, K Br,
 - 0,0017 » Schwefelwasserstoff, H₂S,
 - 0,003195 » Schweflige Säure, SO₂,
 - 0,004942 » Arsenoxyd (arsenige Säure), As₂O₃,
 - 0,00575 » Arsenäureanhydrid, As₂O₅,
 - 0,00730 » Antimontrisulfid, Sb₂O₃,
 - 0,00435 » Mangansuperoxyd, Mn O₂,
 - 0,009692 » normal. krist. Kaliumsulfid, K₂SO₃ + 2H₂O,
 - 0,005193 » Natriumbisulfid, NaHSO₃,
 - 0,012579 » Natriumbisulfid krist., Na₂SO₃ + 7H₂O.
- Normal-Kalilauge.

55,99 g Kaliumhydroxyd im Liter enthaltend. *)

*) Gewöhnlich rundet man die Zahl auf 56 g ab.

Man löst 75 g Kaliumhydroxyd im Wasser (welches durch Auskochen luft- und kohlenstofffrei gemacht worden ist) zu beiläufig 1050 cm³ auf und füllt mit dieser Lösung einen graduierten Glaszylinder.

Andererseits löst man 0,6285 g reine Oxalsäure in 100 cm³ Wasser, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und läßt nun solange tropfenweise, unter fortwährendem Umrühren, die Kaliumhydroxydlösung zufließen, bis der letzte Tropfen eine blaß-rosarote Färbung hervorruft, die auch nach Verlauf von zwei Minuten nicht verschwindet, worauf man die Zahl der Kubikzentimeter abliest, welche nötig waren, um die vorbemerkte Menge Oxalsäure zu neutralisieren.

Angenommen: es wurden 8 cm³ Kaliumhydroxydlösung verbraucht, so müßten diese auf 10 cm³ verdünnt werden, da 1 cm³ frist. Oxalsäure zu ihrer Sättigung 15,91 cm³ N.-Kalilauge benötigt.

Es müßte deshalb die Gesamtmenge der Kalihydroxydlösung im gegebenen Falle 1250 cm³ betragen.

In der Regel pflegt man an Stelle der Oxalsäure sich der N.-Salzsäure zum Einstellen zu bedienen.

Der Versuch wird in gleicher Weise vorgenommen, wie vorbeschrieben worden ist, mit Phenolphthalein als Indikator.

Hat man zur Sättigung von 10 cm³ N.-Salzsäure 9,2 cm³ Kaliumhydroxydlösung verbraucht, so muß letztere bis auf 10 cm³ mit Wasser verdünnt werden; sind beispielsweise 920 cm³ der Kaliumhydroxydlösung vorhanden, so müssen diese auf 1000 cm³ mit Wasser aufgefüllt werden, worauf neuere Bestimmungen erfolgen müssen.

Die Lösungen der kaustischen Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak) ziehen aus der Luft außerordentlich leicht Kohlenstoff an, wodurch der Titer sich ändert, da diese in Carbonate umgeändert werden.

Namentlich treten dann Fehler auf, wenn Lackmus- oder Phenolphthalein als Indikator benützt werden (Methylorange wird durch Kohlenstoff nicht affiziert).

Man muß deshalb diese Lösungen in kleinen, sehr dicht verkorkten und mit Lack oder Paraffin belegten Gläschen

aufbewahren oder in solchen, welche in dem durchbohrten Korke ein dicht eingesetztes Rohr enthalten, das mit einer Mischung aus Kalk und Soda gefüllt ist, so daß die Luft bei ihrem Durchzug von Kohlensäure befreit wird.

Die Stopfen müssen mit Paraffinöl oder Vaselin schwach eingefettet sein, da sie sonst »einwachsen«.

An Stelle der Kalilauge benützt man vorteilhafter Normal-Natronlauge,

welche 39,96 g (rund 40 g Natriumhydroxyd) im Liter enthält.

Die Herstellung der Lösung und Stellung derselben wird in gleicher Weise vorgenommen, wie dies vorher beschrieben worden ist, ebenso muß dieselbe unter denselben Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt werden, wie vorher erwähnt.

Für gewöhnlich werden an Stelle der Normallösungen $\frac{1}{10}$ -N.-Alkalilösungen verwendet.

1 cm³ Kalilauge enthält 0,05599 g Kaliumhydroxyd

1 » Natronlauge » 0,03996 » Natriumhydroxyd

und entspricht.

0,01701 g Ammoniak, NH₃,

0,05338 » Chlorammonium, NH₄Cl,

0,05986 » Essigsäure, C₂H₄O₂,

0,06983 » frist. Zitronensäure, H₃C₆H₅O₇ + H₂O,

0,08076 » Bromwasserstoffsäure, HBr,

0,03637 » Chlorwasserstoffsäure, HCl,

0,12753 » Jodwasserstoffsäure, HJ,

0,106588 » Unterphosphorige Säure, HPH₂O₂,

0,08979 » Milchsäure, HC₃H₅O₃,

0,06289 » Salpetersäure, HNO₃,

0,06285 » frist. Oxalsäure, H₂C₂O₄ + 2H₂O,

0,0489 » Phosphorsäure*), H₃PO₄,

0,0978 » Phosphorsäure**), H₃PO₄,

0,14689 » Kaliumdichromat, K₂Cr₂O₇,

*) Mit Phenolphthalein als Indikator entsteht sekundäres Kaliumphosphat, K₂HPO₄.

**) Mit Methylorange als Indikator bildet sich primäres Kaliumphosphat KH₂PO₄.

- $0,04891$ g Schwefelsäure, H_2SO_4 ,
 $0,07482$ » Weinsäure, $H_2C_4H_4O_6$,
 $0,0460$ » Ameisensäure, $HCOOH$,
 $0,01713$ » Aluminiumoxyd, Al_2O_3 ,
 $0,00913$ » Aluminium, Al.

Zehntel-Normal-Dyalsäurelösung.

$6,285$ g Dyalsäure in 1 l enthaltend.

Man wägt genau $0,6285$ g trockene, reine, kristallisierte Dyalsäure, gibt in einen graduierten Glaszylinder und löst in etwa 930 cm³ Wasser auf, worauf man mit dieser Lösung 10 cm³ N.-Alkalilösung abtitriert und aus der verbrauchten Menge Kubikzentimeter die Stärke der Dyalsäurelösung berechnet (nach bereits vorbemerakter Weise) wieviel noch Wasser zugesetzt werden muß.

Die genau gestellte Lösung muß vor Licht geschützt (am besten in bernsteingelben Flaschen) aufbewahrt, und vor jedesmaligem Gebrauche, gut umgeschüttelt werden.

1 cm³ enthält $0,006285$ g kristallisierte Dyalsäure und sättigt dieselben Mengen Alkalien und Alkalikarbonate wie 1 cm³ $1/10$ -N.-Salzsäure, entspricht ferner

- $0,001701$ g Ammoniak, NH_3 ,
 $0,003691$ » Calciumhydrat, $Ca(OH)_2$,
 $0,0031534$ » Kaliumpermanganat, $KMnO_4$.

Zehntel-Normal-Kaliumdichromatlösung.

$4,896$ g Kaliumdichromat im Liter enthaltend.

Man erhält dieselbe durch genaues Abwägen von $4,896$ g Kaliumdichromat in 1000 cm³ Wasser.

Stellung mittels $1/10$ -N.-Silbernitratlösung.

Zu diesem Zwecke nötiges Kaliumdichromat erhält man aus dem käuflichen in der Art, daß man dasselbe behufs Entfernung von anhängendem Kaliumsulfat mehrmals umkristallisiert, sodann in einem Porzellantiegel erhitzt (der in einem zweiten mit Dichromat gefüllten Tiegel steht) bis zum beginnenden Schmelzen, worauf man im Exsikkator erkalten läßt.

In einer Lösung aus $0,5$ g dieses Salzes in 10 cm³ Wasser darf, nach Ansäuerung mit $0,5$ cm³ Salpetersäure, auf

Zusatz von Chlorbaryum eine Trübung nicht erfolgen (Abwesenheit von Sulfat), ebenso in gleicher Weise durch Silbernitratlösung (Abwesenheit von Chlor).

In 10 cm^3 einer wässrigen Lösung des Salzes ($1 = 20$), welche mit 1 cm^3 Ammoniak versetzt worden sind, darf Ammoniumoxalat keinen Niederschlag (von Calcium) hervorrufen.

Wenn Kaliumdichromat zur Bestimmung von Alkalien benützt werden soll, mit Phenolphthalein als Indikator, so ist die Lösung dann Zehntel-Normal, wenn dieselbe $14,689 \text{ g}$ Dichromat im Liter enthält.

Wenn die Lösung bei Oxydationsverfahren (Überführung der Eisenoxydul- in Eisenoxydsalze oder Freiwerden des Jodes in Jodkalium) benützt werden soll, so muß dieselbe

$14,689 \text{ g}$ Dichromat im Liter besitzen, sie wird dadurch $\frac{3 \text{ N}}{10}$

— und enthält das Drittel — der N.-Lösung $4,896 \text{ g}$ im Liter, welches der $\frac{1}{10}$ -N.-Lösung entspricht.

In dieser Stärke entspricht das Volumen derselben dem gleichen Volumen $\frac{1}{10}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung, oder einem gleichen Volumen $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumthiosulfatlösung und jener Menge (aus Kaliumjodid) freigemachten Jodes, welches durch die entsprechende Menge Natriumthiosulfatlösung in Lösung gebracht wird.

Bei Bestimmung der Eisenoxydulsalze wendet man meistens nachfolgendes Verfahren an.

Die Eisenoxydullösung wird in ein kleines Kölbchen gebracht und wenn dieselbe nicht sauer reagiert, mit Schwefelsäure angesäuert.

Aus einer graduierten Pipette läßt man so lange tropfenweise die Kaliumdichromatlösung zufließen, bis ein Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit durch einen Tropfen von frisch bereiteter Kaliumferrichanidlösung nicht mehr blau gefärbt wird.

$\frac{1}{10}$ -N.-Kaliumdichromatlösung, wird in Verbindung mit Kaliumjodid und Schwefelsäure (behufs Freimachen von

Jod) zur Titerstellung von Natriumthiosulfatlösung an Stelle von Jodlösung benützt.

1 cm³ $\frac{1}{10}$ -N.-Kaliumdichromatlösung enthält 0,0048963 g Kaliumdichromat, K₂Cr₂O₇, und entspricht

0,0055888 g Eisen in seinen Verbindungen,

0,011573 » Eisenoxydkarbonat, FeCO₃,

0,015170 » wasserfreiem Eisenoxydsulfat, FeSO₄,

0,027740 » kristallisiertem » FeSO₄ + 7H₂O,

0,017864 » getrocknetem » 2FeSO₄ + 3H₂O,

0,001866 » Kaliumhydroxyd, KOH,

0,024764 » Natriumthiosulfat, Na₂S₂O₃ + 5HO.

Zehntel-Normal-Kaliumpermanganatlösung.

3,1534 g Kaliumpermanganat im Liter enthaltend.

Im eigentlichen Sinne des Wortes ist dies keine normale Lösung, da das Salz meist unrein ist und sich in Lösung rasch zersetzt.

Man bringt in einen Kolben mit eingeriebenem Glasstopfen 3,5 g Kaliumpermanganat, gießt 1000 cm³ kochendes Wasser auf dasselbe und kocht solange bis vollständige Lösung erfolgt.

Der Kolben wird dann mit dem Stopfen verschlossen und zwei Tage bei Seite gesetzt, damit sich alle schwebenden Teilchen absetzen können.

Man erhält in dieser Weise die »konzentrierte Lösung«.

Andererseits bereitet man in gleicher Weise wie vorbeschrieben aus 6,6 g Kaliumpermanganat und 2200 cm³ Wasser die sogenannte verdünnte Lösung, welche ebenfalls zwei Tage ruhig stehen bleiben muß.

Nach Verlauf dieser Zeit wird die klare Lösung, jede für sich, in frische Glaskolben gefüllt und diese sorgfältig mittels Glasstopfen verschlossen und jede für sich bestimmt.

In ein Becherglas werden 10 cm³ $\frac{1}{10}$ -N.-Oxal säurelösung und 1 cm³ reiner konzentrierter Schwefelsäure gegeben und sofort, ehe die Lösung erkaltet, aus einer graduierten Bürette verdünnte Permanganatlösung tropfenweise, unter fortwährendem Umrühren, zulaufen gelassen,

bis die Permanganatlösung nicht mehr entfärbt wird, sondern die Oxalsäurelösung mit dem letzten fallenden Tropfen eine rosenrote Färbung annimmt.

Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung angemerkt.

In gleicher Weise verfährt man mit der konzentrierten Lösung.

Schließlich werden beide Lösungen in jenem Verhältnisse zusammengemischt, daß gleiche Volumina der Oxalsäure- und Kaliumpermanganatlösung genau übereinstimmen.

Man erhält das genaue Verhältniß, behufs Mischung beider Lösungen, indem man von der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der verdünnten Kaliumpermanganatlösung, welche $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Oxalsäure}$ zersetzen, 10 abzieht.

Mit dieser Differenz wird die Zahl der Kubikzentimeter der konzentrierten Lösung, welche zu gleichem Zwecke diente, multipliziert.

Das Produkt gibt die Zahl der Kubikzentimeter an, welche zu der verdünnten Lösung von der konzentrierten zugesetzt werden müssen.

Darauf rechnet man die Zahl der Kubikzentimeter der konzentrierten Lösung, welche nötig sind, um $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Oxalsäure}$ lösung zu zersetzen, von 10 ab und multipliziert mit der erhaltenen Zahl die Menge Kubikzentimeter der verdünnten Lösung, welche zu gleichem Zwecke verbraucht worden sind.

Die erhaltene Zahl gibt jene Menge Kubikzentimeter verdünnter Lösung an, welche zur Mischung nötig ist.

Oder: bezeichnet man mit S die Zahl der Kubikzentimeter der konzentrierten Lösung und mit W diejenige der verdünnten Lösung, welche zur Zersetzung der $\frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Oxalsäure}$ nötig sind, so erhält man das Verhältniß nach folgender Formel:

$$(W - 10) S + (10 - S) W.$$

Beispiel: Angenommen, es sind nötig gewesen 9 cm^3 der konzentrierten Lösung S und $10,5 \text{ cm}^3$ der verdünnten Lösung, so erhält man

$$(10,5 - 10)9 + (10 - 9)10,5$$

oder

$$4,5 + 10,5$$

macht 15 cm^3 der gemischten Lösung.

Man mischt nun 450 cm^3 der konzentrierten Lösung mit 1050 cm^3 der verdünnten Lösung zusammen und erhält so eine Flüssigkeit, von welcher 10 cm^3 eine gleiche Menge Oxalsäurelösung zersetzen.

Selbstverständlich ist es nötig, nach der Mischung eine neue Bestimmung vorzunehmen.

Die Lösung muß in kleinen, dunkelbernsteingelbgefärbten Gläsern, welche mit gut eingeriebenen Glasstopfen geschlossen seien, aufbewahrt werden.

In dieser Weise hergestellt und aufbewahrt, hält sich die Lösung monatelang; von Zeit zu Zeit muß jedoch deren Titer bestimmt werden, sollte derselbe sich nicht genau erweisen, so braucht man nur nach vorbeschriebener Weise die Bestimmungen zu machen und wieviel sich nötig erweist, der konzentrierten Lösung zusetzen.

Bereitet man jedoch Kaliumpermanganatlösung zu sofortigem Gebrauche, so löst man $3,5 \text{ g}$ reines, kristallisiertes Kaliumpermanganat in 1000 cm^3 frisch ausgekochtem und hierauf erkaltetem Wasser auf.

Man bringt 10 cm^3 $1/10 = \text{N.} = \text{Oxalsäurelösung}$ in ein Becherglas, setzt 1 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure zu und versetzt, wie oben erwähnt, mit der Kaliumpermanganatlösung.

Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung werden annotiert und daraus berechnet, mit wieviel frisch ausgekochtem und kaltem Wasser die Lösung verdünnt werden muß, damit 50 cm^3 derselben genau 50 cm^3 $1/10 = \text{N.} = \text{Oxalsäure}$ entsprechen.

Beispiel: Es verbrauchten 10 cm^3 der Oxalsäurelösung $9,1 \text{ cm}^3$ der Kaliumpermanganatlösung, so muß letztere um $0,9 \text{ cm}^3$ Wasser verdünnt werden um normal zu sein.

Die in letzter Weise hergestellte Lösung zerfällt sich sehr bald und muß allemal vor Benützung gestellt werden.

Ein oft gebrauchtes Verfahren zum Einstellen der Kaliumpermanganatlösung gründet sich darauf, daß reines Ferroammoniumsulfat durch letzterwähntes zu Ammoniumsulfat und Ferrisulfat unter Abscheidung von Kaliumbisulfat und Bildung von Mangansulfat reduziert wird.

Tatsächlich oxydiert 1 g Kaliumpermanganat, 12,40 g Ferroammoniumsulfat.

Man löst daher 12,40 g Ferroammoniumsulfat unter Zusatz von 20 cm³ verdünnter Schwefelsäure in 200 cm³ Wasser und füllt diese auf etwa 900—920 cm³ mit Wasser auf.

10 cm³ dieser Lösung bringt man in ein Kölbchen oder Becherglas, säuert mit 5 cm³ verdünnter Schwefelsäure an und läßt nun (indem man das Glas auf eine weiße Unterlage stellt) unter fortwährendem Umrühren eine Lösung aus 1,2 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser hergestellt, tropfenweise zufließen, bis ein einfallender Tropfen gerade wahrnehmbare Rötung hervorruft.

Angenommen: es seien 9,2 cm³ Kaliumpermanganatlösung verbraucht worden, so sind vorhandene 920 cm³ dieser Lösung mit Wasser auf 1000 cm³ zu verdünnen.

Die Einstellung kann auch mittels metallischem Eisen erfolgen.

Es erfordern 2 Mol. Kaliumpermanganat (316 Teile) 10 Atome Eisen (560 Teile) im Zustande von Drydsalz, wenn dieses in Drydsalz übergeführt werden soll.

Behufs Bornahme der Bestimmung wird 1,003 g fettfreier, gut mit Schmirgel abgeriebener glänzender Blumen- oder Klavierseitendraht abgewogen.

Anderseits bereitet man eine Mischung aus 15 g reiner, konzentrierten Schwefelsäure und 80 cm³ Wasser, füllt in ein 200 cm³ Kölbchen und wirft den abgewogenen Eisendraht in dieselbe.

Um die Drydation des sich bildenden Ferrosulfates durch die Luft zu verhindern, verschließt man das Kölbchen

mit einem Kautschukventil, welches den Gasen und Dämpfen den Austritt gestattet, den Eintritt der Luft verhindert.

Das Ventil besteht in einem einseitig geschlossenen Gummischlauch, in welchen ein feiner Längsschnitt gemacht ist.

Verstärkt sich der Druck in dem Gefäße, so wird der Schlauch erweitert, vermindert sich jedoch der Druck im Gefäße, so werden durch den Druck der Atmosphäre die Schnittflächen zusammengepreßt und das Ventil ist geschlossen.

Man erhitzt bis zum Sieden und die Lösung geht in einer aus Wasserstoff und Wasserdampf bestehenden Atmosphäre vor sich, so daß ein Zutritt von Sauerstoff ausgeschlossen ist.

Andererseits kocht man behufs Entfernung von Luft und Kohlensäure Wasser aus und läßt dieses unter festem Verschlusse abkühlen.

In einen auf 500 cm³ graduierten Glaszylinder mit Glasstopfen wird die erkaltete Eisensulfatlösung rasch eingegossen, der Auflösungskolben mit ausgekochtem Wasser rasch ausgewaschen und alles im Zylinder bis auf 500 cm³ mit Wasser aufgefüllt und dieser geschlossen.

Die Spuren von Kohlenstoff im Eisen setzen sich nach und nach ab, da dieselben sonst das Kaliumpermanganat zersetzen würden.

Es ist deshalb ein Absetzen der Lösung abzuwarten, denn nur eine vollständig klare Flüssigkeit gibt richtige Resultate.

Von dieser völlig klaren Lösung werden 100 cm³ (enthaltend ein Fünftel des abgewogenen Eisens) in ein 500 cm³ fassendes Becherglas, welches entweder auf einer weißen Porzellanplatte oder weißem Papier steht, gebracht, mit ausgekochtem Wasser auf 200 cm³ verdünnt und aus einer graduierten Bürette die vorher bereitete Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zulaufen gelassen bis völlige Entfärbung des letzten fallenden Tropfens eintritt.

Es ist dies der Augenblick, in welchem das Eisenperoxyd in Peroxyd übergeführt wurde.

Man muß sehr langsam die Tropfen fallen lassen und abwarten, bis jeder Tropfen vollständig entfärbt ist; läßt man größere Mengen zulaufen, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung an, welche die schließliche Auffärbung ein wenig stört.

Hat der letzte zugesetzte Tropfen eine bleibende Rosa-färbung hervorgerufen, so liest man die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung ab und notiert dieselben.

Der Versuch muß der Kontrolle wegen nochmals wiederholt werden.

Die leichte Rosafärbung ist nicht absolut permanent; die Übermangansäure im freien Zustande in der sauren Lösung befindlich, zersetzt sich bald; diese sekundäre Erscheinung wird jedoch nicht berücksichtigt.

Die sämtlichen Operationen müssen kalt ausgeführt werden.

Jeder Kubikzentimeter der Kaliumpermanganatlösung n, durch welchen $0,2$ g Eisen oxydiert wurden, entspricht $\frac{0,2}{n}$ g Eisen.

1 g Eisen erfordert $0,556$ g Kaliumpermanganat.

$1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Kaliumpermanganatlösung}$ enthält

- $0,0031534$ g Kaliumpermanganat und entspricht:
- $0,008441$ » Bariumsuperoxyd, BaO_2 ,
- $0,0021209$ » Calciumhypophosphit, $\text{Ca}(\text{PH}_2\text{O}_2)_3$,
- $0,005588$ » Eisen in seinen Verbindungen,
- $0,011573$ » Eisenoxydulcarbonat, FeCO_3 ,
- $0,007195$ » Eisenoxydul, FeO ,
- $0,015170$ » wasserfreiem Eisenoxydulsulfat, FeSO_4 ,
- $0,027740$ » kristallisiertem Eisenoxydulsulfat, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$,
- $0,017864$ » getrocknetem Eisenoxydulsulfat, $2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$,
- $0,001696$ » Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 ,
- $0,001647$ » Unterphosphoriger Säure, HPH_2O_2 ,
- $0,006285$ » kristallisierter Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,
- $0,000798$ » Sauerstoff, O,

- $0,002598$ g Kaliumhypophosphit, KPH_2O_2 ,
 $0,002646$ » Natriumhypophosphit, $NaPH_2O_2 + H_2O$,
 $0,0080$ » Eisenoxyd, Fe_2O_3 ,
 $0,0019$ » Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 ,
 $0,00235$ » Salpetriger Säure, HNO_2 .

Die Titrationen mit Kaliumpermanganatlösung werden in schwefelsaurer Lösung vorgenommen; in salzsaurer nur dann, wenn durch Zusatz von Mangansulfat der Einwirkung der Salzsäure auf das Permanganat vorgebeugt wird.

Zehntel-Normal-Silberlösung.

$16,955$ g Silbernitrat im Liter enthaltend.

Man wägt $16,955$ g Silbernitrat sehr genau ab und löst diese in beiläufig 950 cm^3 Wasser auf.

Die Lösung wird mittels $\frac{1}{10}$ -N.-Chlornatriumlösung, Kaliumchromatlösung als Indikator, gestellt und wie üblich das fehlende Wasser berechnet.

Als Indikator benützt man, wo es angeht, Kaliumchromatlösung, welche das Ende der Reaktion durch Auftreten des roten Chromsilbers anzeigt; in einzelnen Fällen (bei Cyankalium-, Blausäure-Bestimmung) wird erst nach dem ersten Ausfällen der Indikator zugefügt.

In einzelnen Fällen kann Silbernitratlösung benützt werden ohne Indikator, wenn sich das Ende des Ausfällens durch freies Auge erkennen läßt, oder wo Kaliumchromatlösung sich unstatthaft erweist, z. B. bei Bestimmungen von Eisenjodid, doch erfordert diese Art viel Zeit, da man stets abwarten muß, bis die titrierende Flüssigkeit sich geklärt hat.

In den meisten Fällen thut man gut daran, einen Überschuß an Silbernitrat zu verwenden und das nicht gebundene mittels $\frac{1}{10}$ -N.-Kaliumsulfocyanat zurück zu titrieren.

1 cm^3 der Lösung enthält $0,16953$ g Silbernitrat und entspricht:

- $0,009777$ g Ammoniumbromid, NH_4Br ,
 $0,005338$ » Ammoniumchlorid, NH_4Cl ,
 $0,0099715$ » Calciumbromid, $CaBr_2$,
 $0,010770$ » Eisenbromür, $FeBr_2$,
 $0,0015447$ » Eisenjodür, FeJ_2 ,

- 0,002698 g Blausäure (mit Indikator), HCN ,
 0,012753 » Jodwasserstoffsäure, HJ ,
 0,008076 » Bromwasserstoffsäure, HBr ,
 0,011579 » Bromkalium, KBr ,
 0,007440 » Chlorkalium, KCl ,
 0,006501 » Cyankalium (mit Indikator), KCN ,
 0,016556 » Jodkalium, KJ ,
 0,009699 » Kaliumsulphocyanat, KSCN ,
 0,010276 » Bromnatrium, NaBr ,
 0,005837 » Chlornatrium, NaCl ,
 0,014953 » Jodnatrium, NaJ ,
 0,012341 » Strontiumbromid (wasserfrei) SrBr_2 ,
 0,017018 » Strontiumjodid (wasserfrei), SrJ_2 ,
 0,011231 » Zinkbromid, ZnBr_2 ,
 0,006792 » Zinkchlorid, ZnCl_2 ,
 0,015908 » Zinkjodid, ZnJ_2 ,
 0,00355 » Chlor, Cl ,
 0,00365 » Salzsäure, HCl ,
 0,00800 » Brom, Br ,
 0,01270 » Jod, J .

Behntel-Normal-Chlornatriumlösung.

5,837 g, Chlornatrium in 1 l enthaltend.

Das zu diesem Zwecke nötige, völlig reine Natriumchlorid kann man in zweierlei Art herstellen.

a) Ist man im Besitze völlig chemisch reinen Chlornatriums, so macht man dasselbe durch schwaches Glühen völlig trocken.

b) In eine gesättigte Chlornatriumlösung aus reinem im Handel vorkommenden Produkte leitet man trockene gasförmige Chlorwasserstoffsäure, trennt durch Filtration den kristallinen Niederschlag ab, trocknet und glüht schließlich bei so hoher Temperatur, daß alle anhängende Säure sich verflüchtigt.

An Stelle der vorgemerkten kann man auch wasserklare Stücke von Steinsalz benutzen.

Man löst 5,837 g Natriumchlorid, in vorerwähnter Weise hergestellt, in fast 1 l Wasser auf und stellt mittels $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung ein.

In diesem Falle bringt man in ein Becherglas 10 cm^3 der einzustellenden Natriumchloridlösung, fügt 3—5 Tropfen Kaliumchromatlösung zu und läßt nun so lange von der $\frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Silbernitrat}$ lösung zufließen, bis der durch den letzten Tropfen hervorgerufene rote Niederschlag nicht mehr verschwindet.

Angenommen: es sind $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Chlornatrium}$ lösung versetzt worden mit $10,7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Silbernitrat}$ lösung, so berechnet sich der Zusatz von Wasser aus

$$10,7 : 10 = 10 : x$$

$$x : 9,34$$

es sind daher vorhandene 934 cm^3 Natriumchloridlösung mit Wasser bis 1000 cm^3 zu verdünnen.

Diese Normallösung hält sich bei sorgfältiger Aufbewahrung lange Zeit ohne ihren Titer zu verlieren.

1 cm^3 enthält $0,005837 \text{ g}$ Natriumchlorid und entspricht:

$0,010766 \text{ g}$ Silber, Ag ,

$0,016955 \text{ g}$ Silbernitrat, AgNO_3 ,

$0,011564 \text{ g}$ Silberoxyd, Ag_2O ,

Behntel=Normal=Thio-sulfat-lösung.

$24,764 \text{ g}$ Natriumthio-sulfat im Liter enthaltend.

Man löst 30 g ausgejucht ausgebildete klare reine Kristalle von Natriumthio-sulfat (Natriumhyposulfat) in einem graduierten Zylinder in 1100 cm^3 Wasser auf.

Von dieser Lösung bringt man 10 cm^3 in ein Becherglas, versetzt mit einigen Tropfen Stärkelösung und setzt nun tropfenweise, unter stetigem Umrühren $\frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Sod}$ lösung zu, bis der letzte Tropfen eine blaue Färbung der Flüssigkeit hervorgerufen hat, die auch nach einiger Zeit weder dunkler wird noch verschwindet.

Man notiert die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Sod}$ lösung und berechnet die weitere Menge Wasser so, daß gleiche Volumina beider Lösungen einander entsprechen.

Angenommen: 10 cm^3 der vorbemerkten konzentrierten Lösung benötigten $10,7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Sod}$ lösung bis zur

Hervorrufung der blauen Färbung durch ausscheidendes Jod, so müssen 1000 cm^3 des Natriumthiosulfats auf 1070 cm^3 verdünnt werden.

Diese in dieser Weise verdünnte Lösung muß nochmals eingestellt werden, so daß zu 50 cm^3 derselben genau 50 cm^3 $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung nötig sind, um mit Stärkelösung eine lichtblaue Lösung hervorzurufen.

An Stelle von Jodlösung kann man zum Einstellen Kaliumdichromatlösung (aus $3,874 \text{ g}$ Kaliumdichromat in 1000 cm^3 Wasser) benützen.

20 cm^3 dieser Lösung werden mit einer Lösung aus 1 g Kaliumjodid in 10 cm^3 Wasser versetzt, sodann 5 cm^3 Salzsäure zugefetzt, worauf sich Jod ausscheidet.

Dieses wird mittels der $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, bis die Lösung völlig farblos geworden ist.

20 cm^3 dieser Kaliumdichromatlösung scheiden genau $0,2 \text{ g}$ Jod, aus Jodkalium aus und würden demnach $15,75 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

Diese Lösung hält sich in kleinen, dunkelbernsteingelben Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel, welche mit Paraffin vergossen werden, lange unzerfetzt.

Wenn die Lösung benützt werden soll, so empfiehlt es sich, aus der zur Bestimmung bestimmten Lösung das Jod, wenn es sich nicht im freien Zustand bereits befindet, frei zu machen, sodann die Natriumthiosulfatlösung tropfenweise zuzusetzen, bis Entfärbung erfolgt, hierauf einige Tropfen Stärkelösung zuzusetzen, wodurch blaue Färbung hervorgerufen wird und weitere Natriumthiosulfatlösung zuzusetzen, bis Entfärbung erfolgt.

1 cm^3 Lösung enthält $0,024764 \text{ g}$ Natriumthiosulfat und entspricht:

- $0,007976 \text{ g}$ Brom, Br,
- $0,003537$ » Chlor, Cl,
- $0,012653$ » Jod, J,
- $0,005588$ » Eisen, Fe,
- $0,007195$ » Eisenoxydul, FeO ,

0,0080 g Eisenoxyd, Fe_2O_3 ,

0,0166 » Jodkalium, KJ .

Normal-Schwefelsäure.

48,91 g Schwefelsäure im Liter enthaltend.

Man mischt 30 cm³ reine konzentrierte Schwefelsäure von 1,835 spezifischem Gewichte sorgfältig und vorsichtig mit Wasser auf beiläufig 1050 cm³ und läßt hierauf, wohl zugedeckt abkühlen bis auf 15° C.

10 cm³ dieser (konzentrierten) Säure werden in ein Becherglas gegeben, mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und aus einer graduierten Bürette, unter fortwährendem Umrühren solange N.-Natron- oder Kalilauge tropfenweise zulaufen gelassen, bis der letzte Tropfen schwache Rosafärbung hervorruft, die auch nach zwei Minuten ruhigen Stehens nicht verschwindet.

Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter N.-Alkalilösung wird annotiert.

Die Verdünnung der Schwefelsäure muß soweit gehen, daß gleiche Volumina der Säure- und Alkalilösung gegenseitig entsprechen.

Angenommen: 10 cm³ der Säure benötigten zu ihrer Sättigung 11,2 cm³ N.-Kaliumhydratlösung, weshalb diese 10 cm³ auf 11,2 cm³ verdünnt oder 1000 cm³ Säure auf 1120 cm³ durch Zusatz von Wasser gebracht werden müssen.

Ist die Verdünnung erfolgt, so nimmt man zur endgültigen Titerstellung 50 cm³ der Säure und versetzt diese mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, worauf genau 50 cm³ N.-Alkalilösung zur Hervorrufung der Lichtrosafärbung genügen müssen.

In der Alkalimetrie ersetzt die N.-Schwefelsäure stets die N.-Oxalsäure.

1 cm³ enthält 0,04891 an Schwefelsäure, H_2SO_4 und sättigt:

0,01701 g Ammoniak, NH_3 ,

0,042935 » Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

0,18900 » Bleiacetat, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$,

- $0,13662$ g Bleisubacetat von der Formel $Pb_2O(C_2H_3O_2)_2$,
 $0,09789$ » Kaliumacetat, $KHC_4H_4O_4$,
 $0,068955$ » anhydr. Kaliumcarbonat, K_2CO_3 ,
 $0,10786$ » kristallisiertes Kaliumcitrat, $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$,
 $0,05599$ » Kaliumhydrat, KOH ,
 $0,13574$ » Natriumacetat, $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$,
 $0,08385$ » Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$,
 $0,19046$ » Borax, kristallisiert, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$,
 $0,052925$ » Natriumcarbonat, anhydr., Na_2CO_3 ,
 $0,142725$ » Natriumcarbonat, kristall., $Na_2CO_3 + 10H_2O$,
 $0,03996$ » Natriumhydroxyd, $NaOH$.

Man verwendet zumeist $\frac{1}{10}$ -N.-Schwefelsäure, welche im Liter $4,891$ g Schwefelsäure enthält.

Indikatoren.

Jeder derselben muß mit der größten Sorgfalt hergestellt und von Zeit zu Zeit auf dessen Neutralität und Schärfe geprüft werden.

Es ist durchaus nötig, daß einige Tropfen des Indicators mit 25 cm^3 Wassers verdünnt auf Zusatz eines einzigen Tropfens einer $\frac{1}{100}$ -N.-Schwefelsäure oder Alkalilösung die Farbe hervorrufen oder zerstören.

Manche, namentlich gefärbte Indikatoren werden durch Licht verändert, weshalb es sich empfiehlt, die Lösungen in dunkelbernsteingelben Flaschen aufzubewahren.

Reagenspapiere werden dort, wo Säuredämpfe im Raume vorhanden sind, am besten in breithalsigen gelben Gläsern, sonst in Papierschachteln aufbewahrt.

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ kommt in Form von grauweißlichen oder farblosen Kristallen vor, welche einen eigentümlichen aromatischen Geruch besitzen, bei 54° C schmelzen, leicht im Wasser, schwerer in Säuren löslich sind.

Es wird mehr in fester Form verwendet, oder aber gelöst in verdünnter Schwefelsäure als Reagens für Salpetersäure oder Chlor (in Salzsäure).

Man löst zu diesem Zwecke 0,1 g Diphenylamin in 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure; die Lösung muß farblos sein.

Um Salpetersäure nachzuweisen, versetzt man die betreffende Flüssigkeit mit 1—2 Tropfen der Diphenylaminlösung und schichtet nun konzentrierte Schwefelsäure, frei von Nitrose, auf die Flüssigkeit auf.

Bei Gegenwart von Salpetersäure bildet sich ein tiefblauer Ring an der Grenze der zwei Flüssigkeitsschichten. Lackmuspapier, blaues und rotes; Lackmuslösung.

Grob gepulverter Lackmus wird behufs Entfernung des roten Farbstoffes (Erythrolitmin) mit kochendem Alkohol extrahiert, der Rückstand hierauf, mit dem gleichen Gewichte kalten Wassers digeriert, um den Überschuß an Alkali zu entfernen.

Die blaue Lösung, welche man in dieser Weise erhält, kann nach Ansäuern mit Salzsäure auf rotes Lackmuspapier verbraucht werden.

Der von der blauen wässerigen Flüssigkeit abfiltrierte Rückstand wird mit dem fünffachen Gewichte kochenden Wassers extrahiert und schließlich filtriert.

Diese blaue Lösung hebt man in Glasflaschen, deren Hals durch einen Bausch von hygroskopischer Watte verschlossen wird, auf.

Blaues Lackmuspapier wird aus der vorbemerkten Lösung erhalten durch Tränken von Papierstreifen (Postpapier, frei von Holzsubstanz und wo tunlich ohne Leimung) mit derselben, die auf Bindfäden getrocknet werden.

Rotes Lackmuspapier wird, wie schon erwähnt, aus dem ersten wässerigen Auszuge in gleicher Weise hergestellt, wie vorerwähnt angegeben wurde.

Die Färbung beider Papiere muß eine schwache sein.

Dieselben müssen entweder in breithalsigen gelben Flaschen oder Papierschachteln aufbewahrt werden, in einem Raume, wo weder Säure noch Ammoniakdämpfe vorhanden sind.

Die Lackmuslösung, sowie die Papiere sind eines der besten Indikatoren, da dieselben stets eine und dieselbe Färbung

hervorrufen; weniger empfindlich ist die Lösung, wenn schwache Säuren (Kohlensäure, Bor säure zc.) vorhanden sind.

Nur bei künstlichem Licht läßt dieser Indikator manches zu wünschen übrig, man kann dem abhelfen, wenn man bei gelbem monochromatischen Natriumlicht arbeitet.

Methylorange. Man löst 1 g Methylorange (das Natrium- oder Ammoniumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure, $\text{HC}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3$, ebenso bekannt unter dem Namen Helianthin, Tropöolin D, Poirriers Orange 3 P) in 1000 cm^3 Wasser auf.

Man setzt vorsichtig, tropfenweise, verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Lösung eine rote Färbung annimmt und hört auf durchsichtig zu sein, worauf man filtriert.

Die Lösung wird durch Alkalkalien, Karbonate und Bikarbonate gelb; Schwefelsäure, Salzsäure und andere Säuren färben die Lösung karmoisinrot.

Kohlensäure ist ohne Wirkung auf den Indikator.

Die Flüssigkeiten, in welchen Methylorange als Indikator Verwendung findet, müssen kalt titriert werden, da durch Wärme Trübung hervorgerufen wird.

Die Änderung der Farbe durch Säuren geschieht erst nach größerem Zusatz derselben, insofgedessen muß eine Lösung, wenn sie nicht in der vorerwähnten Weise, sondern durch einfaches Auflösen in Wasser hergestellt worden wäre, erst durch Titration mit Säuren darauf geprüft werden, welche Mengen von dieser nötig sind, um die rote Färbung hervorzurufen.

Phenolphthalein. — Man löst 1 g Phenolphthalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, in 100 cm^3 verdünnten Alkohol von 50° T .

Die Lösung wird durch Alkalien und Karbonate derselben tief purpurrot gefärbt, durch Säuren bleibt sie farblos.

Bikarbonate und Ammoniaksalze sind ohne Einwirkung auf dasselbe, so daß der Indikator in den wässerigen Lösungen desselben keine Verwendung finden kann.

Organische Säuren, auch Kohlensäure, wirken in gleicher Weise wie anorganische Säuren.

Man pflegt gewöhnlich auf 100 cm^3 der zu titrierenden Flüssigkeit stets eine gleiche Menge, z. B. 5 Tropfen des Indikators zuzusetzen.

Die Lösung hält sich sehr lange unzersezt.

Dieser Indikator besitzt den Vorteil, auch bei künstlichem Lichte benützt werden zu können.

Indigolösung. — Das zu verwendende Bengal-Indigo, in feinsten Pulverform, muß vorher mit 40° C warmem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (gleiche Teile konzentrierte Säure und Wasser) und schließlich mit Äther extrahiert werden, worauf man trocknet.

6 g ($= 3,3 \text{ cm}^3$) rauchender Schwefelsäure werden in ein Becherglas gebracht, welches in kaltem Wasser behufs Abkühlung steht und in diese 1 g des gereinigten und trockenen Indigos nach und nach unter fortwährendem Umrühren eingetragen.

Man setzt die Mischung zwei Tage bei Seite, wohl zugedeckt, setzt hierauf 20 cm^3 Wasser zu, läßt absetzen und dekantiert.

Empfehlenswerter ist es, Indigo-Karmin (das Natrium- oder Kaliumsalz der Sulfoindigotinsäure) zu benutzen, von welchem man 1 g in 150 cm^3 Wasser löst.

Zum Gebrauche stellt man sich eine N.-Indigo-Lösung her.

Eine solche bereitet man aus 20 Tropfen der Schwefelsäure-Indigolösung in 100 cm^3 destilliertem Wasser.

An Stelle der vorerwähnten Indigolösung kann man eine gleiche Menge von Indigofarminlösung benutzen.

Die Einstellung erfolgt in folgender Weise:

Man stellt sich eine Lösung her, welche sehr genau 0,5 g völlig trockenen und chemisch reinen Kaliumnitrat im Liter enthält.

Mittels einer Pipette werden 2 cm^3 dieser Lösung ausgehoben und in einem Reagensglase zum Sieden erhitzt; man setzt $0,5 \text{ cm}^3$ reiner Salzsäure, welche frei von Chlor und Stickstoffoxydverbindungen sein muß, zu und läßt nun tropfenweise die Indigolösung zufließen.

Die blaue Farbe der Lösung verschwindet sofort; sowie dieselbe sich nicht zu ändern beginnt, wird durch Sieden etwas konzentriert, worauf die blaue Farbe wieder verschwindet; man fährt mit dem Zusatz der Indigolösung fort und ersetzt die durch Sieden verdampfende Salzsäure durch frische.

Mit dem Zusatz der Indigolösung hört man auf, sobald die Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe angenommen hat, die selbst beim Kochen und Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet.

Hiermit ist die Zersetzung beendet.

Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter N.-Indigolösung wird notiert.

1 cm³ der N.-Indigolösung entspricht: $\frac{0,000535}{N}$ Salpetersäure und daraus $\frac{0,000535}{N} N'$ das Gewicht derselben in der untersuchten Lösung.

Stärkelösung. —

Man mischt 1 g Stärke mit 10 cm³ Wasser und setzt unter fortwährendem Umrühren soviel kochendes Wasser zu, daß man etwa 200 cm³ einer dünnen, durchsichtigen Gallerte erhält, die sich jedoch nicht lange zersetzt hält.

Am besten verwendet man dieselbe in Form von Chlorzinkstärkelösung, welche man erhält durch Kochen von 4 g Stärke, 20 g Zinkchlorid in 100 g Wasser bis die Stärke fast gelöst ist, worauf man bis zu 1000 cm³ mit Wasser auffüllt und filtriert.

Mit dieser Lösung werden nicht zu große Glasflaschen voll gefüllt, wohl verkorkt und mit Paraffin vergossen. Die Lösung hält sich ziemlich lange.

Am vorteilhaftesten ist es jedoch, bei Bedarf die Lösung durch Schütteln eines Stückchens weißer Oblate mit heißem Wasser und filtrieren herzustellen.

II. Analyse des Schwefels.

Die Prüfung des Schwefels auf seine Reinheit beschränkt sich auf die Bestimmung des Schwefels als solchen, der Feuchtigkeit, fremde Bestandteile und Arsen.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen pflegt man nur die Menge an Feuchtigkeit und der festen Stoffe zu bestimmen; der Unterschied zwischen beiden gibt die Menge des vorhandenen Schwefels an.

Dieses Verfahren gibt jedoch nur annähernde Zahlen an und ist durch das weiter unten angeführte zu ersetzen.

Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

3–5 g des gröblich gepulverten Schwefels werden solange bei 100° C getrocknet, bis das Gewicht gleich bleibt.

Den Schwefel läßt man in einem Exsikkator (Trockenapparat) über Chlorcalcium erkalten, worauf gewogen wird.

Bestimmung der festen Stoffe (Rückstandes).

Der wie vorerwähnt getrocknete Schwefel wird am besten in einem gewogenen Rose'schen Reduktionstiegel vorsichtig erhitzt, so daß nur Schwefel verflüchtigt wird, worauf man schließlich den Rest im Wasserstoffstrome verbrennt und über Chlorcalcium trocknet.

Nach dem Erkalten wird gewogen.

Man erhält so das Gewicht an festem Rückstand einschließlich etwa vorhandener Kohle.

Wenn man nun den Tiegelinhalt unter Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt, so erhält man nach dem Erkalten das Gewicht des festen Rückstandes und aus dem Unterschiede dieser beiden Wägungen dasjenige der Kohle.

Bestimmung des Schwefels.

a) Mittels Schwefelkohlenstoffes.

50 g feinst zerriebenen bei 100° C getrockneten Schwefels werden in einem wohlverschlossenen Glase in 200 cm³

Schwefelkohlenstoff, durch öfteres Umschütteln in Lösung gebracht.

An Stelle einer Flasche eignet sich besser ein Extraktionsapparat (nach Frühling) zu diesem Zwecke.

Aus dem spezifischen Gewichte der Lösung s bei der Temperatur t wird der Prozentgehalt des Schwefels in der untersuchten Probe bestimmt.

Das spezifische Gewicht der Schwefellösung bei 15°C wird nach folgender (bis zu 25°C dienenden) Formel berechnet.

$$S = s + 0,0014 (t - 15).$$

Nachstehende Tabelle zeigt das spezifische Gewicht und den Prozentgehalt an Schwefel in den Schwefelkohlenstofflösungen.

Spezifisches Gewicht	Schwefel in Prozenten								
1.271	0.0	1.291	4.8	1.311	9.7	1.331	14.5	1.351	19.3
1.272	0.2	1.292	5.0	1.312	9.9	1.332	14.7	1.352	19.6
1.273	0.4	1.293	5.3	1.313	10.2	1.333	15.0	1.353	19.9
1.274	0.6	1.294	5.6	1.314	10.4	1.334	15.2	1.354	20.1
1.275	0.9	1.295	5.8	1.315	10.6	1.335	15.4	1.355	20.4
1.276	1.2	1.296	6.0	1.316	10.9	1.336	15.6	1.356	20.6
1.277	1.4	1.297	6.3	1.317	11.1	1.337	15.9	1.357	21.0
1.278	1.6	1.298	6.5	1.318	11.3	1.338	16.1	1.358	21.2
1.279	1.9	1.299	6.7	1.319	11.6	1.339	16.4	1.359	21.5
1.280	2.1	1.300	7.0	1.320	11.8	1.340	16.6	1.360	21.8
1.281	2.4	1.301	7.2	1.321	12.1	1.341	16.9	1.361	22.1
1.282	2.6	1.302	7.5	1.322	12.3	1.342	17.1	1.362	22.3
1.283	2.9	1.303	7.8	1.323	12.6	1.343	17.4	1.363	22.7
1.284	3.1	1.304	8.0	1.324	12.8	1.344	17.6	1.364	23.0
1.285	3.4	1.305	8.2	1.325	13.1	1.345	17.9	1.365	23.2
1.286	3.6	1.306	8.5	1.326	13.3	1.346	18.1	1.366	23.6
1.287	3.9	1.307	8.7	1.327	13.5	1.347	18.4	1.367	24.0
1.288	4.1	1.308	8.9	1.328	13.8	1.348	18.6	1.368	24.3
1.289	4.4	1.309	9.2	1.329	14.0	1.349	18.9	1.369	24.8
1.290	4.6	1.310	9.4	1.330	14.2	1.350	19.0	—	—

Um den Prozentgehalt zu erhalten, muß der nach vorstehender Tabelle gefundene Prozentgehalt der Schwefelkohlenstofflösung mit 4 vermehrt werden.

In vorstehender Weise läßt sich auch der freie Schwefel in der Gasreinigungsmaße bestimmen, doch liefert das Extraktionsverfahren mit Schwefelkohlenstoff zu hohe Resultate, da derselbe gleichzeitig teerige und andere Extraktionsstoffe auflöst.

b) Genaue Resultate erhält man durch Überführung des Schwefels in Schwefelsäure.

Zu diesem Zwecke wird Schwefel oder die Gasreinigungsmaße bei 75°C getrocknet, dann nochmals so fein zerrieben, daß alles durch ein Sieb mit 400 Maschen auf 1 cm^2 geht, worauf man den Schwefel noch bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz trocknet, die Gasreinigungsmaße aber eine Stunde lang der Luft aussetzt.

1 g des feinen Pulvers wird in einem Extraktor mit Schwefelkohlenstoff erschöpft, letzterer durch Destillation entfernt und schließlich der Kolben mit heißer Luft ausgeblasen.

Der Rückstand wird mit 25 cm^3 Salzsäure von $1,19$ spezifischem Gewichte und einigen Kristallen Kaliumchlorat bei gelinder Wärme oxydiert, das überschüssige Chlor verjagt und die Schwefelsäure in der verdünnten Lösung entweder maßanalytisch oder gewichtsanalytisch in Form von Baryumsulfat bestimmt.

a) Die maßanalytische Bestimmung der freien Schwefelsäure geschieht gewöhnlich durch N.=Kali- oder Natronlauge unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator.

Zu sehr scharfen Bestimmungen ist aber $\frac{1}{10}$ -N.=Kalilauge empfehlenswerter.

Man verdünnt den erhaltenen Schwefelsäure haltenden Rückstand mit Wasser auf 250 cm^3 und benützt 20 cm^3 dieser Lösung zur Titration unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung.

Aus einer graduierten Bürette läßt man solange $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge unter Umrühren tropfenweise zufließen, bis der einfallende Tropfen die klare farblose Flüssigkeit in Rot verändert, welche Farbe auch einige Minuten stehen bleibt, ohne sich zu verändern.

1 cm³ $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge enthält 0,0056 g KOH und entspricht 0,0049 g Schwefelsäure oder 0,0040 g Schwefelsäureanhydrid oder 0,0016 g Schwefel.

Im allgemeinen läßt sich die Menge der Schwefelsäure in der zu titrierenden Flüssigkeit berechnen nach der Formel

$$A = \frac{V P e}{E}$$

in welcher bedeutet A die Menge der zu titrierenden Flüssigkeit,

V die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Normallösung,

P das Gewicht des in jedem Kubikzentimeter der vorstehenden Lösung befindlichen Alkalis,

e das Äquivalentgewicht des gesuchten Stoffes,

E das Äquivalent des Alkalis in der Normallösung.

Will man den Wert e in unserem gegebenen Falle übertragen, so beträgt derselbe für Schwefelsäure 49, für Schwefelsäureanhydrid 40, für Schwefel 16.

b) Bedeutend genauer bestimmt man das Gewicht der Schwefelsäure auf gewichtsanalytischem Wege, mittels Chlorbaryumlösung in Form von Baryumsulfat.

Die Lösung darf jedoch nicht mehr als 1—2 dg Säure enthalten, welche durch Wasser auf beiläufig 100 cm³ verdünnt und mit etwas Chlornasserstoffsäure versetzt wird.

In einem entsprechend hohen Becherglase wird die klare Flüssigkeit zum Kochen gebracht und nun tropfenweise eine zehnpromzentige Lösung von Chlorbaryum (oder eventuell eine N.-Chlorbaryumlösung) zugefügt mit der Vorsicht, daß die saure Flüssigkeit nicht aus dem lebhaften Sieden komme.

Unter diesen Umständen setzt sich das gebildete Baryumsulfat in kristallinischer Form ab; während aus der kalten oder warmen schwefelsauren Lösung das Baryumsulfat in Form eines ganz feinen amorphen Pulvers sich ausscheidet, das durch das Filtrierpapier hindurchgeht.

Man setzt solange die Chlorbaryumlösung zu, bis ein Tropfen in der völlig klaren Flüssigkeit nur eine schwache Trübung hervorruft; es ist Hauptbedingung, keinen Überschuß an Chlorbaryum zuzusetzen.

Um den Endpunkt der Ausfällung zu erkennen, benützt man eine schwarze Unterlage; an Stelle derselben ist es vorteilhafter, einen Spiegel zu benützen, dabei zeichnen sich die leisesten Trübungen äußerst scharf ab, auch ist es gleichgültig, ob die Flüssigkeit gefärbt ist oder nicht.

Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so wird die obestehende Flüssigkeit durch ein einfach gefaltetes, abgewogenes, Filter, dessen Nischengehalt bekannt ist, gegossen, auf den Rückstand im Becherglase wird kochend heißes Wasser unter Umrühren gegossen und dasselbe stehen gelassen, bis völlige Klärung erfolgt ist, worauf in gleicher Weise verfahren wird, wie vorerwähnt worden ist.

Um keine Verluste durch Nebenfließen aus dem Becherglase zu erleiden, wird der Rand desselben schwach eingefettet.

Das Auswaschen durch Dekantation wird so oft wiederholt, bis das Waschwasser auf Zusatz von schwacher Schwefelsäure nicht mehr weiß getrübt wird.

Man bringt nun den Niederschlag völlig auf das Filter, indem man dasselbe durch einen Strahl heißen Wassers aus dem Becherglase herausspritzt; was sich an den Wänden etwa fest angesetzt hätte, wird mittels einer Federfahne oder einem Glasstab, welcher an seinem Ende ein Stückchen Kautschukschlauch besitzt, heruntergekratzt.

Die Wände des Becherglases müssen vollständig rein sein, das destillierte Wasser, mit welchem zum letzten Male dasselbe ausgespült wird, darf entschieden keine Trübung zeigen.

Ist das Filter völlig abgelaufen, so wird dasselbe getrocknet, nach dem Erkalten verascht und der Rückstand geglüht.

Das Glühen wird in einem gewogenen Platintiegel vorgenommen, indem man denselben schief auf ein Draht-dreieck legt und den Deckel vor die Öffnung des Tiegels anlegt, wodurch im Innern desselben eine Luftzirkulation erfolgt, welche den Glühprozeß beschleunigt.

Nach dem Veraschen des Filters wird der Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet, welche mit Schwefelsäure gemischt ist und nun solange bei Rotglut gehalten, bis keine Dämpfe mehr bemerkbar sind.

Dieses Befeuchten mit der Schwefel-Salpetersäure-mischung wird deshalb vorgenommen, um das durch Einwirkung der organischen Substanzen des Filters gebildete Schwefelbaryum in Baryumsulfat überzuführen.

Man läßt hierauf im Exsikkator erkalten und wägt.

$A = 116,5$ g Baryumsulfat entsprechend 49 g Schwefelsäure, indem man nun das Gewicht P des durch Wägen gefundenen Baryumsulfates (nach Abzug des Aschengehaltes des Filters) multipliziert mit dem Faktor $\left(\frac{49}{116,5}\right) = 0,4206$, erhält man das Gewicht x der Schwefelsäure, welche in der untersuchten Probe vorhanden ist; man hat demnach $\frac{49}{116,5} = \frac{x}{P}$

daraus folgend $x = P \frac{49}{116,5}$.

Will man die gefundene Menge auf Schwefelsäureanhydrid umrechnen, so muß man den Faktor $\frac{40}{116,5} = 0,3435$, und

auf Schwefel $\frac{16}{116,5} = 0,13734$ benützen.

Das Baryumsulfat besitzt die unangenehme Eigenschaft, durch das Papier des Filters zu gehen, wenn dieses ein wenig locker ist, namentlich wenn die Ausfällung bei niedrigerer als Siedetemperatur vorgenommen worden ist.

Der Zusatz von ein wenig Ammoniumchlorhydrat zu der auszufällenden Flüssigkeit vermindert in etwas diese Unannehmlichkeit; ebenso kann man einen Tropfen einer stark verdünnten Stärkelösung zu gleichem Zwecke verwenden.

In diesem Falle ist es aber unbedingt nötig, den veraschten Rückstand mit einigen Tropfen eines Schwefel-Salpetersäuregemisches zu befeuchten, wie schon vorbemerkt worden ist.

Das Baryumsulfat löst sich in 40.000 Teilen Wasser auf, enthält aber das Wasser andere Substanzen, so ist die Löslichkeit desselben eine bedeutend größere; namentlich ist dies der Fall, wenn Salz- oder Salpetersäure vorhanden sind.

Die Gegenwart von Salzsäure beim Ausfällprozeß ist notwendig, aber die Menge der Säure darf nur eine beschränkte sein.

In gleicher Weise wirken Chlormagnesium, Ammoniumnitrat und Alkalinitate; diese müssen deshalb vor dem Ausfällen entfernt werden.

Ein Irrtum kann dadurch nicht selten entstehen, daß Stoffe mitgerissen werden, welche sich in der auszufällenden Lösung befinden und die sich durch Auswaschen nicht entfernen lassen.

So wird Chlorbaryum selbst sehr oft sehr hartnäckig von dem Baryumsulfat zurückgehalten; man behandelt zu diesem Zwecke den Niederschlag mit Salpetersäure und wäscht von neuem bis zum völligen Verschwinden der Säureprobe.

Baryumnitrat zeigt noch größere Unannehmlichkeiten, so daß von dessen Benutzen vollständig Abstand genommen werden muß.

Die Gegenwart von Salpetersäure in der auszufällenden Flüssigkeit kann, namentlich wenn mit Chlorbaryum der Fällungsprozeß vorgenommen wird, zur Bildung von Baryumnitrat Anlaß geben; deshalb ist es vorteilhaft, in dem zu untersuchenden Stoffe alle etwa in demselben vorkommenden Stickstoffverbindungen zu zerstören, indem man die Flüssigkeit zur Trockne eindampft, den Rückstand mit

Salzsäure befeuchtet, diese verjagt und den erzielten Rückstand in ähnlicher Weise behandelt.

Die Gegenwart von Eisenoxyden und der Phosphorsäure wirken ebenfalls störend auf das Endresultat.

Um sich zu vergewissern, daß die Bestimmung thatsächlich auch richtig sei, daß man nur unlösliches Baryumsulfat und nicht auch andere lösliche Salze mitgewogen, übergießt man den gewogenen Rückstand mit starker Salzsäure, erhitzt einige Zeit im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, wäscht durch Dekantation und schließlich auf dem Filter aus, trocknet, verascht und glüht, wie zuerst erwähnt worden ist; das in dieser Weise erhaltene Gewicht darf von dem zuerst gefundenen nicht differieren, wenn keine fremden Stoffe vorhanden waren.

c) Die Reinheit des Schwefels bestimmt man auch in der Art, daß man eine gewogene Menge trockenen gepulverten Schwefels mit der fünf- bis sechsfachen Menge Ätznatronlauge von 1,1711 spezifischem Gewichte, unter gelinder Erwärmung, behandelt, in welcher der Schwefel in Lösung geht, die Beimischungen zurückbleiben.

Der ungelöste Rückstand wird wie üblich mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen in der Art wie in a) angegeben worden ist.

Arsenbestimmung im Schwefel.

a) Qualitativ. 2 g fein gepulverten trockenen Schwefels werden mit 40 cm³ Ammoniak von 0,958 spezifischem Gewichte übergossen, das Gemisch eine halbe Stunde lang auf 35—40° C erwärmt und hierauf filtriert.

Die eine Hälfte des Filtrates wird mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäure versetzt, auf 60 bis 100° C erwärmt und in die heiße Flüssigkeit ein blankgeschleuertes, fettfreies, Kupferblech eingesenkt, welches bei Gegenwart von Arsen sich schwarz färben wird.

Die andere Hälfte des Filtrates wird mit Salzsäure übersättigt; dasselbe darf sich in keiner Weise verändern, sich nicht gelb färben (kein Schwefelarsen fallen lassen).

Dann setzt man zu der saueren, etwa farblos und klar gebliebenen Flüssigkeit ein halbes Volumen Schwefelwasserstoffwasser, um das etwa als Arsenigsäure vorhandene Arsen in Schwefelarsen zu überführen.

Auch durch Schwefelwasserstoff darf im Verlaufe einer halben Stunde keine Gelbfärbung, noch ein gelber Niederschlag entstehen.

b) Quantitativ. I. 10 g getrockneten, fein gepulverten Schwefels werden in der fünf- bis sechsfachen Menge Alkalilauge gelöst, die Lösung filtriert und durch dieselbe solange Chlor durchgeleitet, bis die ursprünglich trübe Flüssigkeit vollständig klar wird; hierauf wird mit Salzsäure angesäuert und mittels Schwefelwasserstoffwasser das Arsen in Form von Schwefelarsen ausgefällt und wie üblich getrocknet, gewogen und auf Arsen berechnet.

II. 10 g fein gepulverten und trockenen Schwefels werden mit 100 cm³ Ammoniak von 0,958 spezifischem Gewichte eine halbe Stunde lang bei 35–40° C erwärmt und hierauf filtriert.

Die filtrierte Lösung wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung titriert, wobei Kaliumbichromat als Indikator verwendet wird.

Sobald durch einen einfallenden Tropfen eine rote Färbung, beziehungsweise Fällung erfolgt, ist die Titration beendet.

1 cm³ N.-Silbersalpeterlösung entspricht 0,041 Arsenulfür.

Bestimmung des Selen im Schwefel.

Eine gewogene Menge des trockenen Schwefels wird mit der dreifachen Menge Salpeter und der gleichen Menge Natriumkarbonat gemischt und die Mischung in einen schwach rotglühenden Platintiegel in kleinen Mengen eingetragen und geschmolzen.

Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, kurze Zeit angewärmt und das Selen mittels schwefliger Säure ausgefällt.

Der Niederschlag wird erst durch Dekantation gewaschen, sodann auf ein gewogenes Filter, mit bekanntem Aschengehalte gebracht, dort vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

III. Analyse der Pyrite.

Bei der Analyse der Pyrite für technische Zwecke handelt es sich in erster Linie nur darum, den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, außerdem die Menge der Feuchtigkeit, welche das Mineral enthält.

In zweiter Linie kommen zu bestimmen; die Menge an Calciumcarbonat, Gips, Blei, Zink, Kupfer, Arsen, eventuell Kieselsäure; dieses alles nur in jenem Falle, in welchem die Zusammensetzung des Pyrites völlig unbekannt ist.

Ehe man eine Bestimmung vornimmt, ist es Hauptbedingung, eine genaue Mittelprobe zu besitzen, sowohl von den Riesen selbst wie von den Abbränden.

Zu diesem Zwecke werden im Ofenraume zwei entsprechend große Kästen aus Eisenblech aufgestellt, von denen der eine zur Aufnahme der Proben von Pyriten, der andere von Abbränden bestimmt ist.

Von jeder Schubkarre des zu den Öfen beförderten Kieses wird eine gewisse Menge (abgemessen) in den Kasten für Pyrite geworfen, in den zweiten von jeder aus dem Keller ausgefahrenen Karre von Abbränden.

Zur bestimmten Zeit werden die Kästen in das Fabriklaboratorium gebracht, dort in dazu bestimmte Gefäße überleert, hierauf zusammengemahlen und das Mahlgut sorgfältig gemischt.

Dieses Pyritmehl wird gleichmäßig hoch aufgeschüttet in viereckige Form gebracht und diese mittels einer Schaufel in vier gleiche Teile geteilt und von jedem Teile eine entsprechende Menge weggenommen und zusammengemischt.

In dieser Art verfährt man mit den kleineren Mischproben solange, bis man eine zur Vornahme der Analyse genügend große Menge Pyrit besitzt.

Dieser wird in einem Achatmörser so fein zerrieben, daß derselbe durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 cm^3 hindurchgeht.

Zum Aufschließen benützt man Königswasser, bereitet aus 1 Teil rauchender Salzsäure und 3 Teilen Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewichte.

1 g des fein geriebenen Pyritgemisches wird mit 25 cm^3 Königswasser in einem Becherglase oder Erlenmayer'schen Kolben übergossen, welcher mit einem Trichter bedeckt wird, dessen Ablaufrohr abgeschnitten ist; an Stelle des Trichters kann ein entsprechend großes Uhrglas benützt werden.

Diese Vorsichtsmaßregel dient dazu, um keine Verluste durch Übersprizen zu haben, da die Reaktion eine sehr lebhaft ist, namentlich wenn man gezwungen ist, das Glas mit der Mischung im Wasserbade erwärmen zu müssen.

Dabei sind folgende Vorsichtsmaßregeln einzuhalten: a) sobald durch Erwärmen im Wasserbade die lebhaft Reaktion eintritt, muß das Glas mit der Mischung sofort aus diesem entfernt werden; erst wenn die Reaktion wieder sehr schwach geworden ist, stellt man das Becherglas wieder auf das Wasserbad; b) die Operation muß in einem geräumigen Becherglase oder Erlenmayer'schen Kolben vorgenommen werden; c) man muß unter einem Dunstabzug arbeiten, wegen der massenhaft sich entwickelnden saueren Gase.

Nach höchstens zehn Minuten ist die Aufschließung beendet; sollte dies nicht der Fall sein, so müßte noch Königswasser zugesetzt werden und der Aufschließungsprozeß von neuem vorgenommen werden.

Man muß sich hüten, zu grobes Pulver zu verwenden, da man in diesem Falle die Analyse nicht leicht zu Ende führen wird.

Bei der Art der Aufschließung, wie sie vor erwähnt worden ist, tritt die unangenehme Erscheinung der Schwefelabscheidung höchst selten ein.

Im Rückstande bleiben neben Kieselsäure und Silikaten, etwas Blei oder Baryum in Form von Sulfaten ungelöst.

Man wäscht die Trichter oder das Uhrglas mit Wasser ab, bringt den Kolben auf ein Sand- oder Wasserbad und dampft zur Trockne ein.

Obwohl im allgemeinen Wasserbad dem Sandbade vorgezogen wird, so kann man letzteres mit großem Vorteile verwenden, da der Abdampfprozeß bedeutend befördert wird, nur muß man das Gefäß augenblicklich entfernen, sobald die Masse eingetrocknet ist, damit sich keine Schwefelsäure verflüchtige.

Um alle vorhandene Salpetersäure zu zerstören und zu entfernen, wird der Rückstand mit einem Überschusse von Salzsäure befeuchtet, im Wasserbade erwärmt, bis zur Trockne eingedampft und dieses Verfahren einige Male wiederholt; dadurch wird alle lösliche Kieselsäure in unlösliche Form gebracht.

Man darf nicht zu viel Salzsäure anwenden, weil das Baryumsulfat in derselben in der Hitze teilweise löslich ist; es muß jedoch genügend Säure vorhanden sein, um die Eisensalze aufzulösen, worüber man durch die Farbe und das sonstige Verhalten des Lösungsrückstandes in keinem Zweifel gelassen wird.

Nach dem Erkalten wird der Rückstand nochmals mit einigen Kubikzentimetern Chlornasserstoffsäure befeuchtet, mit 100 cm³ heißem Wasser übergossen und einige Minuten unter fortwährendem Umrühren gekocht.

Der Becherglaseinhalt wird in einen Kolben von 200 cm³ abgespült und hierauf filtriert.

Um das Filtrat vom Eisen zu befreien, wird dasselbe mit Ammoniak fast neutralisiert, jedoch so weit, daß sich noch kein Niederschlag zu bilden anfängt, hierauf in einen Erlenmayer-Kolben gegossen, in welchem sich Ammoniak, lauwarm, im Überschusse befindet, dadurch werden Eisen, Tonerde und andere Oxide ausgeschieden.

Heidenreich empfahl das Eisenchlorid durch Zink zu Eisenchlorür zu reduzieren, ehe die Fällung mittels Chlor-

baryum vorgenommen wird; beim Arbeiten hiernach bekommt man eisenfreies, weißes Baryumsulfat, wenn man das Gefäß, in welchem die Fällung vorgenommen wird, gut bedeckt an einem vor Licht geschützten Orte zum Absetzen stellt, also vor Oxidation schützt.

Lehnhardt hat dieses Verfahren dahin abgeändert, daß er zur Reduktion des Eisenchlorides Zinnchlorür verwendet; der Vorteil dabei ist, daß man eine Filtration erspart und daß die Reduktion kaum eine halbe Minute in Anspruch nimmt, während die Reduktion durch Wasserstoff mehr wie 20 Minuten an Zeit bedarf.

Wurde mit Ammoniak das Eisen ausgefällt, so wird der Kolben nach völligem Erkalten der Lösung etwa 1 cm³ höher als der Teilstrich am Kolben anzeigt — behufs Kompensation des Fehlers durch den entstandenen Eisenoxyd u. c.-Niederschlag — mit Wasser aufgefüllt, dann der Kolbeninhalt durch ein trockenes, einfach gefaltetes Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, in ein trockenes Becherglas filtriert.

Man pipetiert 100 cm³ Flüssigkeit (= 1/2 g Pyrit) säuert mit Chlornasserstoffsäure an und fällt in der Art, wie schon früher (auf Seite 161) angegeben worden ist, aus und behandelt den Niederschlag in der dort erwähnten Weise.

Wenn in 100 Gewichtsteilen Baryumsulfat enthalten sind 13,734 Gewichtsteile Schwefel, so findet man in den gefundenen Gewichtsteilen Baryumsulfat a, x Gewichtsteile Schwefel nach der Formel:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ Ba SO}_4 = 13,734 \text{ S} \\ a \text{ Ba SO}_4 = x \text{ S} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 100 \text{ Ba SO}_4 = 13,734 \text{ S} \\ a \text{ Ba SO}_4 = x \text{ S} \end{array}} \right\} x = \frac{13,734 a}{100.}$$

Ist Kupfer in den Pyriten vorhanden, so nimmt die Flüssigkeit bei Behandlung derselben mit Ammoniak blaue Farbe an.

b) An Stelle des Königswassers kann man die Aufschließung mittels Brom vornehmen, welches jedoch vorher durch Destillation gereinigt worden ist, in einem Apparate, bei welchem Kautschukstopfen vermieden werden müssen oder

wenigstens solche verwendet werden, die nicht vulkanisiert worden sind.

In einer mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Flasche von 120 cm³ Fassungsraum, werden 80 cm³ Wasser und 1/2 g des fein gepulverten Pyrites gebracht und mittels einer Pipette 4—5 cm³ Brom einfallen gelassen.

Sofort wird die Flasche mit dem Glasstöpsel geschlossen, um einen Verlust an dem sich im Anfang entwickelnden Schwefelwasserstoff zu verhüten.

Der Flascheninhalt erwärmt sich und wird fünf Minuten lang geschüttelt.

Die Reaktion ist beendet, sowie sich das Brom vollständig gelöst hat und kein ungelöster Schwefel sichtbar ist, welcher während der Reaktion sich verflüchtigt und an dem Stöpsel anhängt.

Hierauf wird der Flascheninhalt in eine Porzellanschale gegossen und das Innere derselben mit Wasser vollständig ausgespült.

Den Überschuss an Brom läßt man an der Luft verdampfen, versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak bis fast zur vollständigen Neutralisation und gießt hierauf in ein Becherglas, in welchem sich lauwarm gemachtes Ammoniak im Überschusse befindet, dadurch werden Eisenoxyd und andere Oxyde ausgefällt. Man digeriert die Mischung 15 bis 20 Minuten lang im Wasser- oder Sandbade, filtriert hierauf und wäscht den Rückstand vollständig aus.

Das Filtrat wird auf 500 cm³ mit Wasser aufgefüllt, und in einem bestimmten Teile derselben die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum in Form von Baryumsulfat ausgefällt.

Die Ausfällung wird in der Weise und denselben Vorsichtsmaßregeln vorgenommen, wie bereits früher (auf Seite 161) angegeben worden ist.

c) Man mengt 1 g feinst geriebenen Kies mit 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 4 g Kalisalpeter und trägt die Mischung in kleinen Mengen nach und nach in einen rotglühenden Platin- oder Porzellantiegel ein, oder

schmilzt das Gemenge in einem rotglühenden Muffelofen zusammen.

Ist der Schwefel in dem zu untersuchenden Kies leicht brennbar, so setzt man dem Gemische Kochsalz zu, dessen Menge bis zum doppelten Gewichte der Mischung gesteigert werden kann.

Befindet sich der gesamte Tiegelinhalt im gleichmäßigen Flusse, so wird derselbe zum Erkalten gestellt und hierauf in einer Porzellanschale mit Wasser ausgekocht.

Man filtriert, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit kochendem Wasser aus, in welchem sich etwas Natriumcarbonat gelöst befindet und schließlich mit reinem kochendem Wasser aus.

Die gesammelten Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert, und die Flüssigkeit zur Trockne in einer Porzellanschale eingedampft.

Der Rückstand wird nochmals mit Salzsäure befeuchtet und erhitzt bis zur Trockne und dieses Verfahren solange wiederholt, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, bestimmt und berechnet den Schwefelgehalt nach den bereits früher erwähnten Verfahren aus dem erhaltenen Baryumsulfat.

Dieses sogenannte »Freiburger Verfahren« besitzt insoweit einen Vorzug vor dem unter a) erwähnten Verfahren mit Königswasser, als die in der alkalischen Lösung unlöslichen Metalloxyde im Rückstande bleiben und daher keine Fehler in dem Endresultate hervorrufen können, was namentlich sich auf den Eisengehalt beziehen kann.

Wenn man dagegen an Stelle des Ausfällens der Eisenverbindung mittels Ammoniak das Verfahren von Lehnhardt (Reduktion des Eisenchlorides mittels Zinnchlorürs) anwendet, so zeigt es sich, daß das nasse Verfahren dem trockenen vorzuziehen ist.

Bestimmung des Kupfers.

a) 1—2 g des trockenen, feinst gepulverten Kiesel werden in Königswasser gelöst, in der Art, wie auf Seite 168 beschrieben worden ist.

Der Abdampfrückstand wird nach Entfernung aller Salpetersäure und Abkühlen mit 5 cm^3 Salzsäure befeuchtet, in kochend heißem Wasser gelöst, filtriert, und auf einem Filter das ungelöste mit kochend heißem Wasser ausgewaschen.

Das gesamte Filtrat wird in einem Erlemayer-Kolben gesammelt, dieser auf ein Wasserbad gestellt, der Inhalt desselben auf 70° C erwärmt und in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

Während des Gaseinleitens muß der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt werden, da sich nur in dieser Weise ein kompakter Niederschlag bildet, der sich leicht filtrieren läßt.

Man bringt den entstandenen Niederschlag auf ein gewogenes, einfach gefaltetes Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet bei 100° C .

Alle diese Arbeiten, vom Zeitpunkte des Ausfällens aus bis zur Trocknung des Niederschlages müssen rasch ausgeführt werden, damit das Schwefelkupfer nicht in Kupfersulfür übergehe.

b) Den Schwefelwasserstoff kann man ersetzen durch Natriumthiosulfat oder 30%ige Lösung der Trisulfoessigsäure $\text{CH}_3 \text{ CO} (\text{SO H}_4)$.

In diesem Falle wird die vorerwähnt erhaltene saure Lösung des Kupfers mit einigen Gramm des Natriumthiosulfates oder einigen Kubikzentimetern der zuletzt erwähnten Säure, im Verhältnisse der vorhandenen Kupfermenge, versetzt, das Ganze angewärmt, bis zum Sieden erhitzt und darin einige Minuten lang erhalten.

Sobald die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit sich geklärt hat, wird filtriert, was rasch vor sich geht.

Der in dieser oder anderer Art erhaltene Niederschlag von einfach Schwefelkupfer (Kupfersulfid), wird in einen Rosaschen Porzellantiegel gebracht, demselben etwas Schwefel zugemischt und im Schwefelwasserstoffstrom bis zum Gleichgewichte geglüht.

Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen und der Kupfergehalt aus dem Gewichte des erhaltenen Kupfersulfür (Cu_2S) berechnet.

Bei diesem Verfahren wird vorhandenes Arsen verflüchtigt.

Vorhandenes Antimon oder Wismut werden mit dem Kupfer in Form von Schwefelantimon und Wismuttrisulfid gewogen.

Von den letzterwähnten Metallen pflegt gewöhnlich so wenig vorhanden zu sein, daß die Menge derselben vernachlässigt werden kann; eventuell zieht man von dem erhaltenen Gewichte $0,01\%$ ab.

Das ermittelte Gewicht des Kupfersulfürs Cu_2S mit dem Faktor $\frac{63,5}{79,5} = 0,7987$ multipliziert gibt das Gewicht an metallischem Kupfer an.

c) 5 g des feingepulverten und bei 100°C getrockneten Kieses werden in einen Erlenmayer'schen Kolben gebracht, dieser auf einem Dreieck über einer Flamme schief gestellt und nach und nach mit 60 cm^3 Salpetersäure von $1,2$ spezifischem Gewichte übergossen.

Sobald die heftige Reaktion aufgehört hat, wird der Kolben angewärmt, und sobald Lösung erfolgte, bis zum Verjagen der saueren Dämpfe erhitzt.

Der trockene Rückstand wird in 50 cm^3 Salzsäure von $1,19$ spezifischem Gewichte gelöst, der Lösung eine solche aus 2 g unterphosphorigsaurem Natron in 5 cm^3 Wasser hergestellte zugesetzt, alles einige Minuten lang gekocht, wodurch das Arsen verjagt und vorhandenes Eisenchlorür in Chlorid verwandelt wird.

Zu dem Filtrate, welches auf 300 cm^3 mit heißem Wasser aufgefüllt wird, wird etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt, das Ganze auf ein Wasserbad gesetzt, auf $70\text{--}100^\circ\text{C}$ erwärmt und durch die heiße Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet, worauf man filtriert, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser auswäscht.

Das Filter mit dem ausgewaschenen Niederschlage wird in einen Kolben gebracht, in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand wird von neuem mit Wasser aufgenommen und in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschuße zugefügt.

Nach dem Erkalten wird der Rückstand abfiltriert, der Kolben und das Filter mit Wasser ausgewaschen, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, das Filtrat mit 3 bis 8 cm³ Salpetersäure versetzt und das Kupfer entweder in Form von Kupfersulfid (wie früher erwähnt worden ist) oder elektrolytisch ausgefällt.

Die Elektrolyse wird in einem Platintiegel oder Platinschale c, Fig. 2, vorgenommen, welcher auf einer Unterlage p von gleichem Metall steht, die mit dem negativen Pole verbunden ist; diese Unterlagsplatte selbst liegt auf einer Glasplatte v, welche als Isolierung dient.

Eine einfachere Vorrichtung besteht darin, daß man in eine entsprechend große Schale Quecksilber bringt und auf dieses den Tiegel stellt; der Draht von dem negativen Pole wird in das Quecksilber eingesenkt.

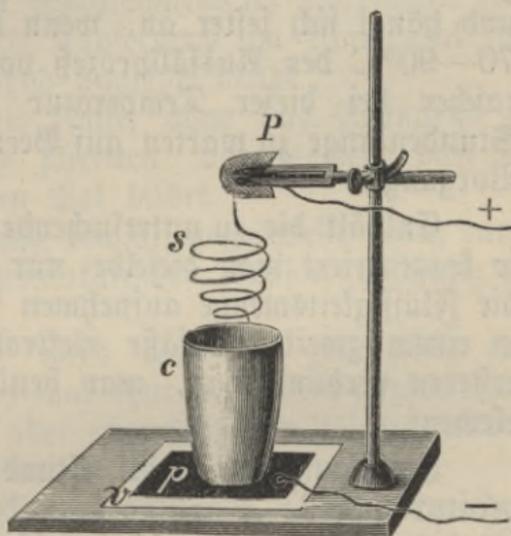
Als positive Elektrode benützt man einen Platindraht s, welcher spiralförmig gewunden ist und durch einen einfachen Träger P gehalten wird.

Ist das Stativ nicht von Metall, so ist eine Isolierplatte nicht nötig.

Die Elektrolyse von Kupfer wird aus salpetersauerer oder schwefelsauerer Lösung vorgenommen.

Die Gegenwart von Salzsäure oder salzsauerer Salze ist zu verhüten; Lösungen, zu deren Herstellung Königs-

Fig. 2.



wasser benützt worden ist, müssen unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne eingedampft werden, damit die Salzsäure verjagt wird, worauf man den Rückstand mit Wasser aufnimmt und diesen zur Elektrolyse benützt.

Die Elektrolyse des Kupfers kann auch in ammoniakalischer Lösung vorgenommen werden; in diesem Falle ist die Gegenwart von Salzsäure nicht störend, da man die Flüssigkeit mit einem Überschuß von Ammoniak versetzen muß, welches das ausgefällte Kupferoxyd auflöst.

Die Elektrolyse kann bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden; der Niederschlag wird aber homogener und hängt sich fester an, wenn man in einer Wärme von 70—90° C den Ausfällprozeß vornimmt; er entsteht auch rascher bei dieser Temperatur und man braucht nicht Stundenlange zu warten auf Beendigung des elektrolytischen Vorganges.

Enthält die zu untersuchende Lösung nur Kupfer allein, so konzentriert man dieselbe nur so weit, daß der Tiegel die Flüssigkeitsmenge aufnehmen kann, Waschwässer werden in einem zweiten Gefäße elektrolysiert, welches mit dem ersteren verbunden ist, man benützt ein einfaches Bunsenelement.

Im Laufe von zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und 3—4 Stunden in der Hitze ist die Elektrolyse beendet, und die etwa blau gefärbt gewesene Flüssigkeit ist vollständig farblos geworden.

Ob die Elektrolyse beendet ist, erkennt man daran, daß ein Tropfen der Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit einem Tropfen Kaliumeisencyanürlösung versetzt, weder Färbung noch Niederschlag hervorruft.

Ist die Elektrolyse beendet, zieht man die Flüssigkeit aus dem Tiegel ab, ohne den Strom zu unterbrechen und ersetzt dieselbe durch reines Wasser; indem man diesen Prozeß mehrere Male wiederholt, entfernt man aus dem Kupfer alle löslichen Stoffe, welche im Laufe der Elektrolyse entstanden sind.

Nach dem völligen Auswaschen entfernt man die negative Elektrode, trocknet dieselbe mitsamt dem ausgeschiedenen Kupfer bei $50-60^{\circ}\text{C}$, worauf man wägt.

Durch Behandlung der Elektrode mit Salpetersäure wird das an derselben haftende Kupfer gelöst, diese selbst dann mit Wasser abgewaschen und neuerdings verwendet.

Die Gegenwart von Eisen neben Kupfer in salpetersaurer Lösung stört den Prozeß, da Eisen neben dem Kupfer ausgeschieden wird.

In diesem Falle muß das Eisen in Form von Oxid in der salpetersauren Lösung sich befinden, welche man zum Sieden bringt, hierauf in Ammoniak im Überschusse eingießt, so daß das gebildete Kupferoxyd im Ammoniak sich löst, während das Eisenoxyd ungelöst bleibt.

Man kann in diesem Falle, ohne das Eisenoxyd zu entfernen, zur Elektrolyse schreiten, vorausgesetzt daß der Platinkonus den negativen Pol bildet.

Angezeigt ist es jedoch, den Eisenoxydniederschlag durch Filtration aus der ammoniakalischen Kupferoxydlösung zu entfernen.

Vorhandenes Silber wird ebenfalls gleichzeitig mit dem Kupfer ausgeschieden; man thut gut daran, vorhandenes Silber aus der salpeter- oder schwefelsauren Lösung mittels Chlorwasserstoffsäure zu entfernen.

Im letzteren Falle filtriert man den Chlorsilberniederschlag ab, versetzt das Filtrat im Überschusse mit Ammoniak und elektrolysiert direkt in ammoniakalischer Lösung.

Bestimmung des Bleies.

Das Blei wird in dem unlöslichen Rückstande bestimmt, welcher beim Aufschließen der Kiese im Königswasser zurückbleibt.

Dasselbe ist in Form von Bleisulfat in dem Rückstande vorhanden.

Dieser Rückstand wird mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Ammoniak behandelt, abfiltriert und das

Filtrat mit Schwefelsäure, in geringem Überschuße, ausgefällt.

Man setzt der Mischung das doppelte Volumen starken Alkohols zu, rührt tüchtig durch, und läßt einige Stunden bedeckt stehen, worauf man zuerst mittels Dekantation, später auf einem gewogenen Filter, völlig auswäscht und trocknet.

Nach dem Austrocknen wird der Niederschlag vom Filter entfernt, dieses selbst in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, die Asche mit einigen Tropfen einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure benetzt, wodurch das beim Veraschen entstehende Bleioxyd wieder in Bleisulfat übergeführt wird, trocknet ein und glüht, bis alle Salpetersäure verjagt ist und der Tiegel rotglühend wird.

Das trockene Bleisulfat wird in einem Tiegel zum Rotglühen gebracht und in einem Exsikkator erkalten gelassen.

Das Wägen muß unter Luftabluß vorgenommen werden.

Wird das ermittelte Gewicht des Bleisulfates mit $\frac{103,5}{151,5} = 0,6832$ multipliziert, so erhält man die Menge des in demselben vorhandenen Bleies.

Bestimmung der Kohlensäure.

Man muß stets wissen wie groß der Gehalt an Kohlensäureverbindungen in den Kiesen sei; dieses ist um so wichtiger, als die Kohlensäure im Kammerprozesse — als Ursache bedeutender Verluste — eine unerwünschte Beimengung ist.

Man bestimmt die Kohlensäure der Karbonate Gasvolumetrisch in Lunge's Gasvolumometer. (Fig. 3.)

Derselbe besteht aus den drei Röhren A, B, C, welche mittels starkwandigen Kautschukschlauches auf einem T-Rohr miteinander verbunden sind.

A ist das Gasmeßrohr, in welchem das Gasvolumen bei Zurückführung auf normalen Druck und Temperatur gemessen wird. Das Rohr ist in der Mitte kugelförmig aufgeblasen; der Fassungsraum der Kugel entspricht 60 cm^3 , das oberhalb und unterhalb dieser Kugel stehende Rohr faßt je 40 cm^3 die in $\frac{1}{10}$ geteilt sind.

Fig. 3.

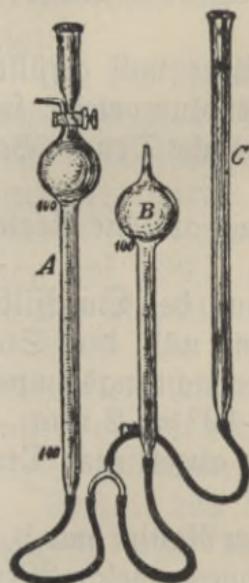


Fig. 4.

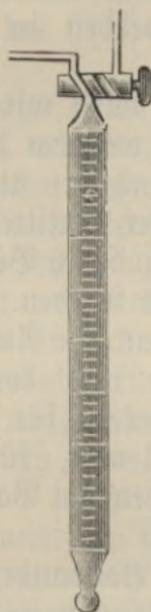
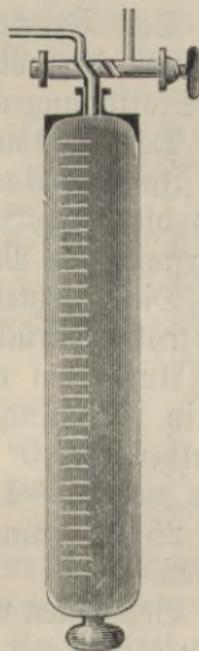


Fig. 5.



Der Durchschnitt der geraden Rohrenden wird so gewählt, daß 10 mm desselben 1 cm^3 Wasser entsprechen.

In diesem Rohre können große wie kleine Mengen Gas gemessen werden.

Man findet im Handel Gasmeßrohre von der in Fig. 4 und 5 gezeichneten Form.

Es ist einleuchtend, daß man im Gasmeßrohr Fig. 4, nur kleine Mengen Gase, wie man solche z. B. bei der Analyse der Nitrose, in Fig. 5 nur große Mengen, z. B. bei der Analyse von Salpeter, erhält, bestimmen kann.

Das obere Ende des Gasmeßrohres A, Fig. 3, besitzt einen Glashahn mit zwei schrägen Bohrungen, welche mit den auf dem Hahn angeschmolzenen Röhrchen in Verbindung gesetzt werden können.

Das Reduktionsrohr B faßt in seinem oberen Teile 100 cm³, in dem geraden Fortsatze nach unten 30 cm³, welche in $\frac{1}{10}$ geteilt sind; oben endet das Rohr in eine Kapillare.

Das Druckrohr C ist unkalibriert.

Alle drei Rohre werden in entsprechender Weise auf ein Stativ angeordnet.

Das Gasmeßrohr wird mit Quecksilber voll gefüllt.

In dem Raume, in welchem das Gasvolumometer steht, wird die Temperatur und der atmosphärische Druck (Barometerstand) in Millimeter ermittelt.

Dieser letztere muß durch Berechnung auf die Normaltemperatur zurückgeführt werden.

Außerdem muß man die Ausdehnung des Quecksilbers mit in Rechnung ziehen und korrigieren und den Stand desselben auf 0° reduzieren; für die Beobachtungstemperaturen von 0—12° = 1 mm, für 13—19° = 2 mm, für 20—25° = 3 mm von dem am Barometer abgelesenen Drucke ablesen.

Bezeichnen wir den Barometerstand im Raume mit b, die Temperatur mit t, so können wir berechnen, welche Menge Gas wir unter gegebenen Verhältnissen nehmen müssen, um bei 0° C und 760 mm Spannung genau 100 cm³ desselben zu erhalten.

Diese Rechnung wird nach folgender Formel ausgeführt:

$$\frac{100 \cdot (273 + t) \cdot 760}{273 (b - f)}$$

in welcher bezeichnet

f = den Wasserdampf bei der Temperatur t.

Diesen Druck kann man ziemlich genau bei einer Temperatur zwischen 12—25° C durch die Formel $t^0 - 2$,

in welcher t die beobachtete Temperatur bedeutet, ausdrücken.

Angenommen $t = 18^\circ$, der beobachtete Luftdruck = 755 mm, dann ist $b = 755 - 2 = 753$ und nach der oben angeführten Formel besetzen wir den Ansatz:

$$\frac{100 \cdot (273 + 18) \cdot 760}{273 (753 - 18 + 2)} = 109,9 \text{ cm}^3.$$

Dieses bedeutet, daß $109,9 \text{ cm}^3$ Gas bei 755 mm Barometerstand und 18°C jenen Raum einnehmen, welchen 100 cm^3 desselben Gases bei 0°C und 760 mm Druck benötigten.

In das Reduktionsrohr B wird ein Tropfen Schwefelsäure bei Arbeiten mit trockenen, oder ein Tropfen Wasser bei Arbeiten mit feuchtem Gase eingeführt, durch Heben und Senken des Druckrohres C das Quecksilber im Reduktionsrohre B genau auf $109,9$ gebracht und das Kapillarrohrchen des Reduktionsrohres zugeschmolzen.

Soll das Rohr sowohl für trockene wie feuchte Gase dienen, so wird bloß ein Tropfen Wasser eingeführt, wodurch man stets Gas im feuchten Zustande erhält.

Anstatt das Reduktionsrohr B in eine Kapillare ausziehen, wird dieselbe mit einem geradewandigen runden Trichter versehen, Fig. 6, dessen untere Öffnung mit einem eingeschliffenen Stöpsel f geschlossen werden kann; dieser letztere besitzt eine Einkerbung, so daß durch Drehung desselben der Innenraum des Reduktionsrohres mit der äußeren Luft in Verbindung gebracht werden kann.

Während der Operation wird behufs dichterem Schlusses der Stöpsel mit einigen Tropfen Quecksilber gedeckt, und der Hals des Trichters mit einem Kork verschlossen.

Um die Bestimmung vornehmen zu können, werden die Rohre A und B (Fig. 3) so gestellt, daß das Quecksilber in beiden in gleicher Ebene steht, die in B genau mit dem Teilstrich 100 zusammenfallen muß.



Da sich das Gas im Meßrohre A unter gleichem Drucke befindet wie im Reduktionsrohre B, so ist es einleuchtend, daß dasselbe zu jenem Volumen gepreßt ist, welches es bei 0°C und 766 mm Druck haben würde.

Man könnte die Bestimmung auch ohne dem Reduktionsrohre B vornehmen, so daß nur das Gasmeßrohr A und das Druckrohr C in Benützung kämen, nur müßte dann bei jeder Bestimmung die Reduktion auf Normaltemperatur und Barometerstand vorgenommen werden.

Nach dieser Richtung hin finden sich ausgerechnete Tabellen, welche in den verschiedenen Kalendern und Hilfsbüchern nachgesehen werden können.

Die Carbonate werden in dem Gasentwicklungsfläschchen Fig. 7, zersetzt.

Daselbe besteht aus dem Kölbchen a von etwa 30 cm^3 Fassungsraum, welches mit einem doppelt gebohrten Kautschukstopfen c geschlossen wird; durch die eine Bohrung geht ein gebogenes Röhrchen b von 350 mm Länge, während durch die andere ein Trichterrohr d hindurchgeht, welches einen Hahn f besitzt.

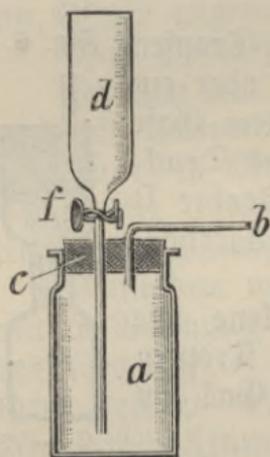
Die Bestimmung der Kohlensäure beziehungsweise der Carbonate gründet sich darauf, daß durch Einwirkung von Mineralsäure auf die Kohlensäureverbindung und Anwärmen die Kohlensäureentwicklung mittels des während der Reaktion entstehenden Wasserstoffes erleichtert und befördert wird.

Dieses Volumen des Gasgemisches (Kohlensäure + Wasserstoff), wird bei 0° und 760 mm Druck gemessen.

Dieses Gasgemenge läßt man dann durch Alkalilösung streichen, wobei die Kohlensäure aufgenommen wird, während der Wasserstoff im gasförmigen Zustande zurückbleibt.

Dieser zurückbleibende gasförmige Wasserstoff wird nochmals unter normalem Druck gemessen.

Fig. 7.

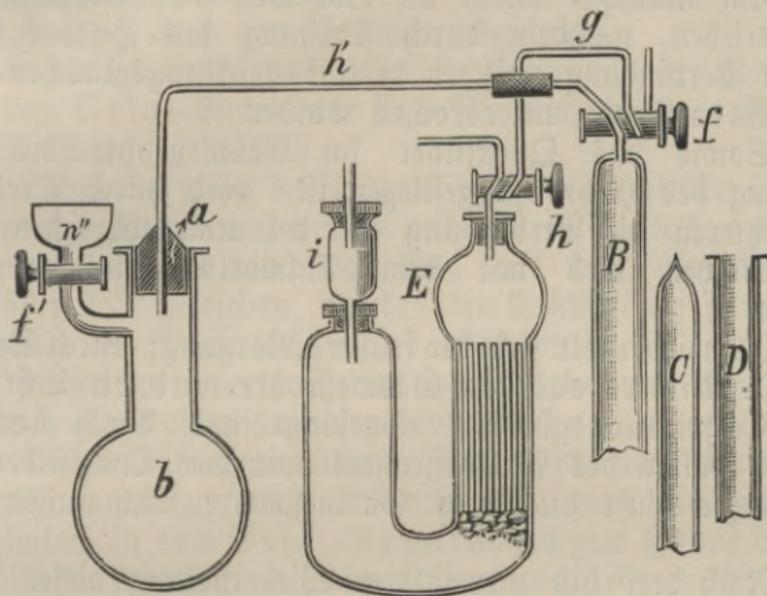


Der Unterschied zwischen den beiden Bestimmungen gibt die Menge der Kohlensäure an bei 0° und 760 mm Druck.

In unserem Falle kann man die Bestimmung der Carbonate in einem dem Orsat'schen ähnlichen Apparate vornehmen, wie solcher in Fig. 8 abgebildet ist.

Sobald man das Gasmeßrohr B mit dem Entwicklungsgläschen und dem Orsat E mittels Kautschuk-

Fig. 8.



schlauch verbunden hat, wird in das Kölbchen b des Entwicklungsgläschens der zu untersuchende Pyrit und ein Stückchen Eisen- oder besser Aluminiumdraht (0,1 g des letzteren entwickelt aus Chlornwasserstoffsäure 120 cm³ Wasserstoff) eingetragen.

Bei einem Fassungsraum von 150 cm³ Gasmeßrohr soll man nur 0,08 g und bei 100 cm³ nur 0,06 g Aluminiumdraht nehmen.

Besitzt man Aluminiumdraht von gleicher Stärke, z. B. 2 mm, so wird zuerst ein dem vorbemerkten Gewichte großes Stückchen Draht zugeschnitten, und darnach ein

Vorrat von gleich langen Stückchen gemacht, so daß eine weitere Wägung nicht notwendig wird.

Nachdem das Entwicklungsgläschen geschlossen, und das Gasmeßrohr mit diesem mittels des Röhrchens h' verbunden worden ist, wird der Hahn f geöffniet, so daß die Verbindung untereinander hergestellt ist, nachdem vorher das Quecksilber bis zur Höhe des Hahnes f gehoben worden war.

Durch Heben der Rohre C und D wird die Luft aus dem Kölbchen durch die Bohrung des Glasahnes h ausgetrieben, nachdem durch Drehung des Hahnes f die direkte Verbindung zwischen dem Entwicklungsgläschen und dem Gasmeßrohr unterbrochen worden ist.

Sowie das Quecksilber im Gasmeßrohre bis zur Öffnung des Hahnes f gestiegen ist, wird durch Drehung des letzteren die Verbindung mit der atmosphärischen Luft unterbrochen und mit dem Entwicklungsgläschen hergestellt.

Es wiederholt sich der frühere Vorgang; durch Senken des Quecksilbers aus dem Gasmeßrohre wird die Luft aus dem Entwicklungsgläschen abgesaugt und durch nachfolgendes Füllen des Gasmeßrohres mit dem Quecksilber die abgesaugte Luft aus dem Gasmeßrohre nach außen entfernt.

Nach drei bis viermaliger Wiederholung dieses Verfahrens pflegt das Fläschchen völlig luftleer zu sein.

Jetzt läßt man durch Öffnen des Hahnes f' aus dem Trichter n'' etwa 12 cm³ verdünnter Salzsäure (aus 1 Volumen starker Salzsäure und 5 Volumen Wasser bereitet) in das Innere des Entwicklungskölbchens einlaufen, erwärmt dasselbe anfangs schwach, dann stärker, so daß vollständige Zersetzung der kohlen-sauerer Verbindungen und Lösen des Aluminiumdrahtes erfolgt, wobei selbstverständlich das Gasmeßrohr mit dem Kölbchen verbunden sein muß.

Ist die Reaktion beendet, so wird soviel Salzsäure in das Kölbchen nachlaufen gelassen, daß das Rohr h' bis zum Hahne f des Gasmeßrohres mit dieser gefüllt ist, wo-

durch sämtliches Gas aus dem Kölbchen und dem Rohre in das Gasmeßrohr getrieben worden ist.

Nun wird der Hahn f geschlossen und dadurch die Verbindung mit dem Kölbchen b unterbrochen.

Um das Gasgemisch in dem Gasmeßrohr auf die Temperatur der umgebenden Luft zu bringen, läßt man den Apparat mehrere Minuten lang ruhig stehen, worauf man erst im Gasmeßrohr die Gas Mischung auf normale Temperatur und Druck bringt in der Art, wie dies bereits früher beschrieben wurde.

Hierauf wird das Volumen abgelesen.

Man verbindet das Gasmeßrohr mittels des Rohres g und dem Orsat-Apparate E, dessen Rohr bis zum Hahne h mit Kalilauge gefüllt ist.

Durch Drehung des Hahnes h, Heben und Senken der Rohre des Gasvolumometers und des in demselben befindlichen Quecksilbers wird das Gas aus dem Gasmeßrohre in das Alkali getrieben, welches die Kohlensäure aufnimmt, während der Wasserstoff ungebunden bleibt.

Dieses vorbemerkte Verfahren wird dreimal wiederholt, wodurch alle Kohlensäure von dem Alkali aufgenommen wird.

Das nicht aufgenommene Gas wird nach dem Gasmeßrohr zurückgetrieben dadurch, daß man die alkalische Flüssigkeit in dem Orsat-Apparat bis zum Hahne h hebt, den Hahn f schließt und in früher beschriebener Weise die Menge des vorhandenen Wasserstoffgases ermittelt, welches von der früher ermittelten des Gasgemisches abgezogen wird.

Die Differenz gibt das Volumen der Kohlensäure an.

Nachdem 1 cm³ Kohlensäure bei 0° und 760 mm Druck = 0,001966 g wiegt, so berechnet sich der Prozentgehalt in dem gefundenen Volumen nach der Formel

$$\frac{n \cdot 0,001966 \cdot 100}{g}$$

in welcher bedeutet

n die Menge der erhaltenen Kubikzentimeter Kohlensäure,

g die Menge des eingewogenen Gases.

Es empfiehlt sich folgende Einwage zu machen:

Kiese	Einwage in Gramm	1 cm ³ Gas ent- spricht Prozent Kohlensäure
mit großem Gehalt an Kohlensäure	0,1966	1
» mittlerem » » »	0,3932	0,5
» kleinem » » »	1,9660	0,1

Wird in vorerwähnter Weise vorgegangen, so erleichtert man sich die Berechnung bedeutend, denn sind beispielsweise 1,9660 g Kiese eingewogen worden, welche 20 cm³ an Kohlensäure abgaben, so sind in der eingewogenen Menge Kiese 2% Kohlensäure vorhanden.

Will man die Kohlensäure in Form von Calciumcarbonat in Rechnung bringen, so entspricht 1 cm³ Kohlensäure = 0,001966 g, = 0,004454 g Calciumcarbonat, während der Prozentgehalt an Kohlensäure in dieser Verbindung berechnet wird nach der Formel $\frac{n \cdot 0,4454}{g}$.

Will man deshalb den Prozentgehalt der Carbonate im Kiese sofort auf Calciumcarbonat ermitteln, so empfiehlt es sich folgende Einwagen zu machen:

Kiese	Einwage in Gramm	1 cm ³ Gas ent- spricht Prozent Calciumcarbonat
mit großem Gehalt an Kohlensäure	0,2227	2
» mittlerem » » »	0,4454	1
» kleinem » » »	2,2240	0,2

Um sich von der Gasdichte des Drjat- sowie des ganzen Apparates zu überzeugen, wird in der Art vorgegangen, daß man eine Probebestimmung mit Aluminiumdraht vornimmt, mit welchem man das Gasentwicklungsfläschchen beschickt.

Ist der Apparat gasdicht, so muß das Gasvolumen nach dem Durchleiten durch das Alkali im Drjat und zurück ein gleiches bleiben.

Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

Dieselbe wird in der Art vorgenommen, daß man eine grobgepulverte gewogene Probe so lange bei 105°C trocknet, bis Gleichgewicht erfolgt.

IV. Analyse der Kiesabbrände.

Bestimmung des Schwefels.

Bei normalem Gange des Betriebes soll in den Rückständen — Abbrand — nicht mehr wie $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}\%$ an Schwefel zurückbleiben, vorausgesetzt, daß diese nicht einer weiteren Verarbeitung unterworfen werden sollen, bei welcher eine größere Menge Schwefel unbedingt notwendig sich erweist, oder aber der Abbrand von einem Rohmaterial (Zinkblende, Bleiglanz) her stammt, daß eine vollständige Entschwefelung nicht erfolgen kann.

a) Die Bestimmung des Schwefels kann in gleicher Weise vorgenommen werden, wie dies bei der Bestimmung der Kiese beschrieben worden ist, nur mit dem Unterschiede, daß man ein Königswasser benützt, welches einen Überschuß an Salzsäure besitzt und deshalb zusammengesetzt wird aus 3 Gewichtsteilen rauchender Salzsäure und 1 Gewichtsteil Salpetersäure von $1,4$ spezifischem Gewichte. Zum Ausfällen werden in den meisten Fällen 3—4 cm^3 einer 10% igen Chlorbarhumlösung genügen.

b) Watson empfiehlt die im Achatmörser feingepulverte und getrocknete Einwage von $3,2\text{ g}$ in einem Porzellan- oder Nickeltiegel von 30 cm^3 Fassungsraum mit 2 g Natriumbicarbonat zu mischen.

Der Titer des Natriumbicarbonates, d. h. diejenige Menge cm^3 an N.-Chlornwasserstoffsäure, welche zur Neutralisation desselben nötig sind, wird von Zeit zu Zeit bestimmt und notiert.

Die Mischung wird zehn Minuten lang im gedeckten Tiegel zuerst langsam und zwar in der Art angewärmt, daß der Boden des Tiegels nur von der Spitze der Flamme

berührt wird, worauf der Tiegelinhalt nochmals durchgerührt und die Temperatur im Laufe von 15 Minuten so weit gesteigert wird, daß derselbe sintert, glüht, aber nicht schmilzt.

Nach dem Auskühlen wird der Tiegelinhalt in ein Becherglas abgespült und mit dem gleichen Volumen konzentrierter, völlig neutral reagierender Kochsalzlösung versetzt, zehn Minuten lang unter fortwährendem Umrühren gekocht, hierauf alles auf ein Filter gebracht, der Rückstand am Filter mit kochend heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion nicht mehr sichtbar ist.

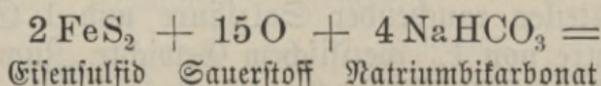
Das gesammelte Filtrat (einschließlich des Auswaschwassers) wird nach dem Erkalten mit N.-Salzsäure titriert.

Indikator = ein Tropfen einer wässerigen Lösung von Methylorange (1 : 1000).

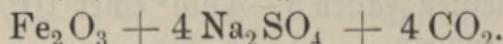
1 cm³ N.-Chlornwasserstoffsäure entspricht = 0,016 g Schwefel.

Der Zusatz von Kochsalz wird zu dem Zwecke gemacht, um das Durchgehen des Eisenhydroxydes, Fe₂(OH)₆, durch das Filter zu verhüten.

Die Reaktion, welche beim Glühen im Tiegel vor sich geht, ist aus nachfolgender Gleichung ersichtlich:



Eisensulfid Sauerstoff Natriumbicarbonat



Eisenoxyd Natriumsulfat Kohlenäure.

Der Titer des Natriumbicarbonates wird mit a bezeichnet.

Angenommen, daß beim Titrieren 6 cm³ N.-Salzsäure nötig waren, so berechnet sich der Prozentgehalt an Schwefel in den Abbränden nach der Formel

$$\text{S}\% = \frac{a-b}{2} = \frac{a-b \cdot 0,016 \cdot 100}{3,2}.$$

Um in den Abbränden jene Menge Schwefel bestimmen zu können, welche sich in denselben in Form von Sulfiden

befindet, d. h. jener Schwefel, welcher bei normalem Gange des Röstprozesses hätte verbrannt werden sollen, unverbrannt daher einen Verlust bedeutet, verfährt man in nachstehender Weise.

Die Einwage wird 15 Minuten lang in einer Lösung von Natriumkarbonat, von bekanntem Titer, gekocht, die Lösung filtriert, wie vorerwähnt worden ist, ausgewaschen und das Filtrat mit N.-Salzsäure titriert.

Aus der Menge des verbrauchten Natriumkarbonates wird der Schwefel berechnet, welcher sich in Gestalt von schwefligsaurer Verbindung in den Abbränden befand.

Der Unterschied zwischen dem nach dem Verfahren Watson ermittelten Schwefelgehalte und dem letzterwähnten zeigt die Menge von Sulfiden an, welche hätten verbrannt und benützt werden können.

Bestimmung des Kupfers.

Die Bestimmung des Kupfers in den Abbränden wird in gleicher Weise vorgenommen wie in den Pyriten selbst.

V. Analyse der Zinkblende.

Bestimmung des Zink.

a) Das nachstehende Verfahren von Dementev beruht auf folgenden Annahmen:

Der Lösung eines Zinksalzes wird soviel Ätznatronlösung zugefügt, daß das ausgefällte Zinkoxyd in Lösung geht.

Die erhaltene Lösung wird bis zu einer bestimmten Menge mit Wasser verdünnt und diese in zwei gleiche Teile geteilt, von welchen der eine Teil mit N.-Salzsäure (Tropöolin OO als Indikator), der andere mit N.-Schwefelsäure (Phenolphthalein als Indikator) autitriert wird.

Im ersteren Falle geht die gelbe Farbe des Tropöolins OO in die orangerote über, sowie ein überschüssiger Tropfen Salzsäure zu der Lösung zugefügt wird, dieser Augenblick tritt ein, sobald die Säure sowohl mit unge-

bundenen wie dem an Zinkoxyd gebundenen Alkali sich verbunden hat.

Im zweiten Falle, wo Phenolphthalein als Indikator dient, färbt sich die Lösung nach Zusatz eines überschüssigen Tropfens N.-Schwefelsäure rot, wenn das Gesamtalkali der Lösung, gebunden oder ungebunden, sich mit der Säure verbunden hat.

Aus dem Unterschiede zwischen der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter beider Lösungen läßt sich die Menge des vorhandenen Zinkes leicht ausrechnen.

Angenommen, dieser Unterschied besteht in Kubikzentimeter m , das Gewicht der zu analysierenden Substanz ist $= g$; zum Titrieren wurde der dritte Teil der Gesamtlösung verwendet, so berechnet sich der Prozentgehalt an Zink aus nachfolgender Form:

$$\frac{n \cdot 0,0325 \cdot 100 \cdot 3}{m}$$

Die eigentliche Bestimmung wird in folgender Weise vorgenommen:

A. 4 g des feinst gemahlten und getrockneten Minerals werden in 12 g Königswasser, aus 3 Gewichtsteilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Gewichtsteil konzentrierter Schwefelsäure bestehend, gelöst, und die Lösung bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft.

Der Rückstand wird mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure befeuchtet, sodann Wasser zugefügt und so lange gekocht, daß alles in Lösung geht mit Ausnahme der unlöslichen Silikate.

Man filtriert vom Niederschlage ab, wäscht vollständig den Rückstand am Filter aus und leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein, wobei die üblichen Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden müssen.

Dadurch werden die Metalle der vierten und fünften Gruppe ausgeschieden.

Man läßt absetzen, dekantiert die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab, wäscht mit Schwefel-

wasserstoff aus und löst in einigen Kubikzentimetern Chlorwasserstoffsäure das Zink vollständig auf (Probe mittels Schwefelwasserstoffammoniak).

Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit Wasser aus, vereinigt alle Flüssigkeiten und kocht solange, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist (Kontrolle mit Bleiacetatpapier) und oxydiert vorhandenes Eisen auf Zusatz von 10 cm^3 konzentrierter Salpetersäure und 20 cm^3 Salzsäure.

Durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockne wird der Überschuß der Salpetersäure entfernt, der Rückstand in einen 200 cm^3 fassenden Kolben gespült und der Überschuß an Eisen und Tonerde mit überschüssigem Ammoniak in der heißen Lösung ausgefällt, worauf man den Kolben etwa 1 cm^3 höher als die Marke anzeigt mit Wasser auffüllt und alles durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas oder Erlensmayer'schen Kolben filtriert.

150 cm^3 des Filtrates werden in einer Porzellan- oder besser Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand solange geglüht, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, welcher bei Verwendung des Phenolphthalein als Indikator während der Titration störend sein würde.

Der Rückstand wird unter Erwärmung in Ätznatronlauge (1 = 2) gelöst, die Lösung in einen 150 cm^3 Meßkolben gefüllt, der größte Teil der Ätzlauge mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, und 50 cm^3 dieser Flüssigkeit mit Tropöolinlösung 00, weitere 50 cm^3 mit Phenolphthaleinlösung versetzt.

Die Titration mit Tropöolin wird in folgender Weise ausgeführt: 50 cm^3 der vorbemerkten Lösung werden in eine Porzellanschale gebracht, 10 Tropfen wässriger Tropöolinlösung (1 : 1000) zugesetzt, wodurch sich dieselbe gelb färbt.

Man setzt nun tropfenweise aus einer graduierten Bürette solange N.-Salzsäure zu, bis durch den letzten Tropfen

die gelbe Farbe in Rot übergegangen und das abgetrennte Zinkhydrat in Lösung gegangen ist; die Menge der verbrauchten Kubikzentimeter N.-Salzsäure werden angemerkt.

Hierauf wird in derselben Flüssigkeit mit N.-Natronlauge zurücktitriert, bis die erhaltene rote Farbe wieder in die ursprüngliche gelbe übergegangen ist.

Vorteilhaft ist es, Büretten zu benutzen, welche in $\frac{1}{20}$ cm³ geteilt sind und auf einem Drehstativ angeordnet stehen, so daß die Schale auf der Platte ruhig stehen bleiben kann.

Man darf sich mit einer einmaligen Titration nicht begnügen, sondern muß solche mehrmals wiederholen, um sich von der Richtigkeit der Bestimmung zu überzeugen.

Die Farbe der neutralen Lösung ändert sich auf Zusatz eines überschüssigen Tropfens, welcher 0.05 cm³ entspricht, sofort.

Die anderen 50 cm³ der Lösung werden in einen 200 cm³ Meßkolben gebracht, dort mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 g Phenolphthaleinlösung im Liter) versetzt, so daß sich die Flüssigkeit himbeerrot färbt, dann solange mit N.-Schwefelsäure versetzt, bis Entfärbung erfolgt.

Man kocht einige Augenblicke, um die Kohlensäure zu entfernen und titriert mit N.-Natronlauge zurück.

Diese Manipulation wird mehrmals wiederholt, um sich zu überzeugen, ob man gleiche Resultate erhalten hat.

Die Titration mit Phenolphthalein muß stets heiß gemacht werden, da die Kohlensäure auf das Phenolphthalein eine gewisse Einwirkung besitzt.

Die sonst übliche Methode von Schaffner mittels Natriumsulfid ist ziemlich kompliziert und verlangt einige Lösungen, welche in den chemischen Fabriklaboratorien selten benutzt werden, auch ist es schwierig, nach diesem Verfahren die Resultate bis auf 1% genau zu erhalten.

Eine kleine Unannehmlichkeit hängt diesem Verfahren an, daß der Farbenübergang des Tropöolin OO nicht sehr scharf ist und die Erkennung erst nach längerer Übung

erlangt wird, sonst können bedeutende Fehler das Resultat ungenau machen.

Bei einiger praktischer Übung gewöhnt sich das Auge auf den Übergang, so daß ein Überschuß von einem Tropfen, entsprechend $0,05 \text{ cm}^3$, leicht erkannt wird.

Angenommen, es wurden verbraucht beim Titrieren

mit Tropöolin O O	$49,5 \text{ cm}^3$	N.-Salzsäure
» Phenolphthalein	$33,2 \text{ cm}^3$	N.-Schwefelsäure

so enthält die Zinkblende

$$16,3 \cdot 0,03275 \cdot 10 = 53,35\% \text{ Zink.}$$

B. 1 g des feinst gepulverten und getrockneten Minerals wird im Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft, um die unlösliche Kieselsäure zu gewinnen.

Der Rückstand wird in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und durch denselben ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch Kupfer, Cadmium und ein großer Teil Blei ausgefällt werden.

Man filtriert sorgfältig von dem Niederschlage ab und wäscht mit schwefelstoffhaltigem Wasser aus; das Filtrat wird zum Kochen erhitzt und darin erhalten, bis aller Schwefelwasserstoff sich verflüchtigt hat, worauf man erkalten läßt.

Die kalte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Brom oder einigen Kubikzentimetern Chlorwasser versetzt, durchgemischt, hierauf mit einem Überschuß von Ammoniak übersättigt, welchem man $5-10 \text{ cm}^3$ Ammonkarbonatlösung zugefügt hat.

Durch das Brom wird bei Gegenwart von Ammoniak das Mangan in Form von Superoxyd, sowie alles Blei als Bleikarbonat ausgefällt, welches noch in der Lösung geblieben ist.

Man läßt einige Stunden stehen, erhitzt die Flüssigkeit, filtriert und wäscht den Rückstand am Filter mit Wasser sorgfältig ab, so daß schließlich die Gesamtmenge der Flüssigkeit 500 cm^3 ausmacht.

Als Titrierflüssigkeit benützt man eine Lösung von 35 g kristallisiertem Natriumsulfür in 1 l Wasser, welche mittels Zinklösung gestellt werden muß.

Zu diesem Zwecke werden 10 g chemisch reines Zink in einem langhalsigen Kolben, der mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel geschlossen ist, durch dessen Bohrung ein langes Glasrohr hindurchgeht, in verdünnter Salzsäure gelöst, welche man in kleinen Mengen in den Kolben eingießt.

Nach vollendeter Lösung wird alles auf 1 l mit Wasser aufgefüllt.

Diese Chlorzinklösung kann ersetzt werden durch eine Lösung aus 44,122 reinem trockenen Zinksulfat in 1 l Wasser.

Man nimmt 20 cm³ der Zinklösung = 0,2 g Zink, läßt in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 1 l Fassungsraum einlaufen, und setzt soviel Ammoniak zu, daß der zuerst entstehende Niederschlag in Lösung geht.

Hierauf füllt man auf einen halben Liter bis zur Marke mit Wasser auf.

In die Flüssigkeit wird aus einer Bürette tropfenweise die alkalische Sulfürlösung unter Umrühren zugegeben.

Den Endpunkt der Titration erkennt man an der braunen Farbe, welche ein Tropfen der Lösung auf einem mit Bleiacetat getränkten Papiere hervorruft.

Man benützt zu diesem Zwecke ein starkes Papier, ähnlich jenem, wie solches zu Visitenkarten verwendet wird, tränkt dasselbe mit einer Lösung von Bleiacetat oder bestreicht mit reinem Bleiweiß (Bleicarbonat).

Das Papier wird rinnenförmig gebogen über dem Gefäße mit der zu titrierenden Flüssigkeit gehalten, so daß der aus diesem mittels eines Glasstabes herausgehobene und auf das Bleipapier gebrachte Tropfen wieder in das Glas zurücklaufen kann.

Die Intensität der Farbe soll jene sein, welche man erhält, wenn 1 cm³ der Sulfür-Literlösung in 500 cm³ Wasser verteilt unter gleichen Umständen, wie vorerwähnt, gefärbt worden ist.

In üblicher Weise muß deshalb der Titer der Sulfür-
lösung gebrauchsfähig gestellt werden; dieselbe besitzt jedoch
den Übelstand, daß sie sich an der Luft sehr leicht zersetzt,
deshalb jedesmal vor der Bestimmung korrigiert werden muß.

Bedeutet N die Zahl der Kubikzentimeter, weniger 1 cm^3 ,
der Menge, welche bei der Tüpfelanalyse verwendet worden
ist, der Natriumsulfürlösung, welche nötig waren bis zur
Braunfärbung des letzten Tropfens, so besitzt man jene
Menge der Lösung, welche nötig ist, um $0,2 \text{ g}$ Zink aus-
zufällen.

Um die Bestimmung auszuführen, wird die Menge
der erhaltenen, mit Ammoniak übersättigten oder an-
gesäuerten Lösung, welche 500 cm^3 beträgt in vorerwähnter
Weise mit der gestellten Natriumsulfürlösung titriert.

Bedeutet n die Zahl der verwendeten Kubikzentimeter
der Natriumsulfürlösung:

$n-1$ den korrigierten Titer

$N-1$ die Zahl der Kubikzentimeter der Sulfürlösung,
welche $0,2 \text{ g}$ Zink entsprechen;

x das Gewicht des gesuchten Zinkes im Mineral, so

erhalten wir $\frac{x}{n-1} = \frac{0,2}{N-1}$ und $x = \frac{0,2 (n-1)}{N-1}$.

Bestimmung des Schwefels.

1. Gesamtmenge.

1 g des feinst geriebenen und trockenen Mineralen
wird in 30 cm^3 Königswasser (aus 3 Gewichtsteilen
rauchender Salpetersäure von $1,4$ spezifischem Gewichte und
 1 Gewichtsteile rauchender Salzsäure) gelöst, die Lösung
zur Trockne eingedampft und dann weiter verfahren, wie
dies bei der Bestimmung des Schwefels in den Pyriten
angegeben worden ist.

2. Verwendbare Menge.

Diese wird durch Abzählung von der vorerwähnten
Zahl erhalten und zwar ist dies jene Menge, welche während

des Röstprozesses sich mit Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Blei verbindet.

Für 1 Teil Blei beträgt die Menge $0,1546$ Schwefel, für 1 Teil Calciumoxyd beträgt die Menge $0,15715$ Schwefel, für 1 Teil Magnesiumoxyd beträgt die Menge $0,8005$ Schwefel.

Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.

2—5 g des Minerals werden mit 50 cm^3 Salzsäure ($1 = 10$) in einem Kolben übergossen und angewärmt.

Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit in einen Erlenmayer'schen Kolben abgegossen und der Rückstand noch zweimal in gleicher Weise behandelt.

Der Niederschlag wird hierauf auf ein Filter gebracht, dort völlig ausgewaschen und die gesammelten Flüssigkeiten auf dem Wasserbade solange angewärmt, bis aller Schwefelwasserstoff entfernt worden ist.

Hierauf wird mit Brom, wie früher bemerkt wurde, oxydiert und die Lösung mit kohlenstoffreiem Ammoniak ausgefällt, wodurch Tonerde, Mangan und Eisen entfernt werden.

Nach einigen Stunden ruhigen Stehens wird der Niederschlag zuerst mit kochendem Wasser dekantiert, dann auf einem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen und sämtliche Flüssigkeit, welche Kalk und Magnesia enthält, auf dem Wasserbade konzentriert.

Diese wird mit 2 Volumen Alkohol versetzt und das Calcium mittels eines Überschusses an verdünnter Schwefelsäure in Form von Calciumsulfat ausgefällt, wobei tüchtig umgerührt werden muß.

Man läßt 12 Stunden ruhig stehen, dekantiert die klare Flüssigkeit durch ein einfach gefaltetes trockenes Filter, wäscht den Niederschlag durch Dekantation mit 60% igem Weingeist aus, bringt auf das Filter und beendet dort den Auswaschprozeß.

Man trocknet das Filter mit dem Niederschlag, entfernt den Niederschlag von demselben und verascht das Filter im gewogenen Platintiegel, unter Zusatz von Ammoniumsulfat, worauf man den trockenen Niederschlag zufügt und nun alles zum Rotglühen erhitzt, unter einer Glasglocke über trockenem Chlorcalcium erkalten läßt und hierauf unter Luftabschluß wägt.

Das ermittelte Gewicht des trockenen Calciumsulfates mit $\frac{49}{136} = 0,2941$ multipliziert gibt die Menge des Calciums, mit $\frac{56}{136} = 0,4118$ das Gewicht des Calciumoxydes an.

Beim Glühen wird durch Einwirkung der organischen Stoffe im Papier ein Teil des Calciumsulfates in Carbonat übergeführt, weshalb man Ammoniumsulfat zufügt um das letztere wieder in Sulfat überzuführen.

Bestimmung der Magnesia.

Die von dem Calciumsulfat abfiltrirte weingeisthaltige Flüssigkeit und Waschwasser wird durch Destillation oder einfaches Erwärmen auf dem Wasserbade von dem Alkohol befreit und sodann mit Chlorammonium versetzt, so daß dieses in geringem Überschusse vorherrscht.

Würde die Flüssigkeit trübe bleiben, so muß so viel Chlorammonium zugesetzt werden, daß sich diese vollständig auflärt.

Man versetzt die klare Flüssigkeit mit einem Ueberschuß von Natriumphosphat, rührt diese so vorsichtig mit einem Glasstabe um, daß dieser weder am Boden noch an den Wänden des Becherglases reibt, da sonst an diesen Stellen das sich bildende Ammoniummagnesiumphosphat sich sehr fest anlegen würde.

Man läßt 12 Stunden lang bei gelinder Temperatur stehen und deckt das Becherglas mittels einer Glasplatte zu.

Der Niederschlag wird zuerst durch Dekantation, hierauf auf einem Filter mit einer aus 1 Teil Ammoniak und 3 Teilen Wasser bestehenden Mischung solange ausgewaschen bis die ablaufende Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert durch Silbersalpeterlösung nicht mehr getrübt wird.

Nachdem jedoch der Niederschlag in ammoniakhaltigem Wasser nicht ganz unlöslich ist, muß der Auswaschprozeß beschleunigt werden.

Hierauf wird das Filter getrocknet, der auf demselben befindliche Niederschlag gesammelt und das Filter in einem tarierten Platintiegel längere Zeit geglüht.

Nach dem Erkalten des Tiegelinhaltes wird derselbe mit einigen Tropfen Salpetersäure angefeuchtet und der Glühprozeß wiederholt.

Dieses Verfahren hat den Zweck, die Anteile von Kohle, welche durch Veraschen des Filters entstehen, völlig zu entfernen.

Man setzt dem Tiegelrückstande den früher gesammelten trockenen Niederschlag zu und glüht längere Zeit, um denselben in Magnesiumphosphat zu überführen.

Sollte der Tiegelinhalt eine nicht ganz rein weiße Farbe besitzen, so wird derselbe mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und der Glühprozeß wiederholt.

Nach dem Glühen läßt man unter einer Glasglocke über Chlorcalcium erkalten und wägt.

Bedeutet p das ermittelte Gewicht des Magnesiumphosphates und x das in demselben befindliche Magnesium, so besitzt man das Verhältnis $\frac{x}{p} = \frac{24}{111}$, woraus $x = p \frac{24}{111}$ oder $x = p \cdot 0,2162$.

Behufs Überführung auf Magnesiumoxyd hat man $y = p \frac{40}{111}$ oder $y = p \cdot 0,3604$.

Die Resultate sind sehr genau, wenn das vorbeschriebene Verfahren eingehalten wird.

Bestimmung der Kohlensäure.

Diese erfolgt wie bei Kiesen auf Seite 178 angeführt worden ist.

Bestimmung des Arsens.

Verfahren ist auf Seite 165 ausführlich beschrieben.

Bestimmung des Bleies.

Das Blei befindet sich in jenem Anteile, von welchem das Zink geschieden worden ist; es ist darin in Form von schwefligsaurer Verbindung vorhanden.

Man behandelt den Niederschlag mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfid, worin sich die mitausgefällten Stoffe lösen, filtriert ab, wäscht den auf dem Filter zurückbleibenden Niederschlag aus, und löst samt dem Filter in verdünnter Salpetersäure auf.

Die Lösung wird filtriert und der Überschuss an Salpetersäure auf dem Wasserbade verjagt.

Der kalten Flüssigkeit wird verdünnte Schwefelsäure im gelinden Überschusse zugefügt, wodurch das Blei in Form von Bleisulfat sich ausscheidet.

Man setzt der Flüssigkeit das doppelte Volumen an 95%igem Alkohol zu, mischt durcheinander und läßt einige Stunden in dem mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase stehen, worauf man den Niederschlag zuerst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit 50%igem Weingeist auswäscht.

Nach dem vollständigen Trocknen des Niederschlages wird derselbe sorgfältig vom Filter gesammelt, das Filter selbst in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit einigen Tropfen einer Mischung aus verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure bestehend, befeuchtet, wodurch das reduzierte Bleisulfat wiederum in die ursprüng-

liche Verbindung zurückgeführt wird, getrocknet, erst langsam und hierauf zum Rotglühen gebracht.

Das trockene Bleisulfat aus dem Filter wird in den Tiegel gebracht und der Gesamtinhalt desselben zu Rotglut erhitzt.

Nach dem Abkühlen unter einer Glasglocke wird unter Luftabschluß gewogen.

Ist P das ermittelte Gewicht des Bleisulfates (nach Abzug des Aschengehaltes des Filters), so wird dasselbe mit dem Faktor $\frac{103,5}{151,5} = 0,6832$ multipliziert, um die Menge des in demselben befindlichen Bleies zu wissen.

VI. Analyse der Ofengase.

Bestimmung der schwefligen Säure.

Es ist Bedingung, daß die von den Öfen abgehenden Röstgase, ehe sie in den Glover-Turm eintreten, einige Male im Tage auf ihren Gehalt an schwefliger Säure untersucht werden, was nicht schwierig ist, da die Analyse nur wenig Zeit in Anspruch nimmt.

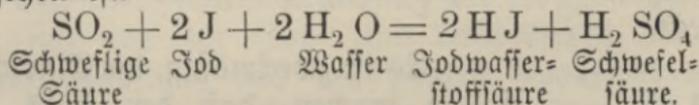
Schwieriger ist die Bestimmung des Sauerstoffes, welcher nicht nur ausgedehnte chemische Kenntnisse sowie auch praktische Erfahrung in der Behandlung komplizierterer und dabei subtiler Instrumente verlangt.

Die Bestimmung des Sauerstoffes in den Röstgasen sollte unter allen Umständen — bei normalem Gange der Öfen — 2—3mal in der Woche vorgenommen werden, unbedingt jedes Mal, sobald Störung des Röstprozesses sich bemerkbar macht.

Als Minimalziffer, unter welche die Gase bei reichlichem Pyrit, guter Ofenkonstruktion und regelrechter Behandlung der Öfen nie kommen sollten, kann man im Durchschnitt mit 7—8,5 Volumprozent schwefliger Säure und 11—13 Volumprozent Sauerstoff annehmen.

Man bestimmt den Gehalt an schwefliger Säure in den Röstgasen mittels Jod, gelöst in Jodkali und Zusatz von Natriumbicarbonat, wodurch ein Verlust von schwefliger Säure bei raschem Gasstrom verhütet wird.

Die schweflige Säure verändert sich bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure, welche ihrerseits das Jod in Jodwasserstoffsäure überführt, wie aus nachfolgender Gleichung zu ersehen ist.



Selbstverständlich würde die Reduktion in dieser Weise nicht vor sich gehen, wenn man die schweflige Säure langsam durch die Jodlösung, beziehungsweise in kleinen Mengen, die sich in Zwischenräumen nachfolgen würden, streichen lassen würde.

Nachdem die Beendigung der Reaktion durch Farbenänderung der Lösung sich nicht äußert, so wird etwas Stärkekleister zugefetzt, wodurch sich das Wasser blau färbt und entfärbt wird, sobald alles freie Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt worden ist.

Man benützt $\frac{1}{10} = \text{N.}$ -Jodlösung von jener Zusammensetzung wie solche auf Seite 137 angegeben worden ist.

1 cm³ der Jodlösung entspricht 0,003228 g schwefliger Säure.

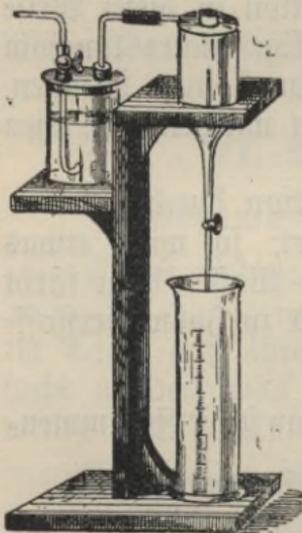
Das Gas wird aus dem in den Glover-Turm ableitenden Rohre vor dessen Eintritt in denselben entnommen, zu welchem Zwecke sich eine Öffnung befindet, welche mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen ist, durch dessen Bohrung ein gerades Glasrohr durchgeführt ist, welches mit dem Schweflige-Säure-Bestimmungs-Apparat mittels eines Gummischlauches verbunden wird.

Ein gewöhnliches Zuckerglas, Fig 9, welches als Absorptionsgefäß dient, wird durch einen Blechdeckel wasserdicht geschlossen, in welchem sich zwei mit zylindrischen Hälzen versehene Öffnungen befinden.

Durch die eine geht ein oben und unten gebogenes Rohr (aus Glas), das mit einem dichtschließenden Hahne versehen ist, dessen Durchbohrungen beliebige Kommunikation zwischen dem Inneren des Gefäßes und der äußeren Luft gestatten.

Durch den durchbohrten Kautschuckstopfen im Halse der zweiten zylindrischen Öffnung des Blechdeckels wird ein zweites, kurzes, oben rechtwinklig gebogenes Glasrohr hindurchgesteckt.

Fig. 9.



Es ist zweckmäßig, die Einrichtung so zu machen, daß der Hals dieser Öffnung ein Gewinde erhält, so daß eine Mutterschraube über den Kork, der leicht eingesetzt werden muß, behufs rascher Herausnahme, geschoben und durch Einschrauben dieser gasdicht gedrückt werden kann.

Das letzterwähnte Glasrohr wird mittels Gummischlauch mit dem zweiten Gefäße verbunden, welches als Aspirator dient, weshalb dasselbe eine seitlich geöffnete Röhre besitzt.

In dem Deckel des Aspirators befindet sich eine Hülse, die durch einen Kork und eine Überfangschraube gasdicht verschlossen werden kann.

Der Aspirator endet in ein enges, mit einem dicht schließenden Hahne versehenes Rohr, durch welches das in demselben befindliche Wasser in einen untergestellten graduierten Zylinder ablaufen kann.

An Stelle des vorbebeschriebenen, von Reich konstruierten Apparates kann man zwei breithalsige Glasflaschen benützen, von denen diejenige, in welcher die Bestimmung vorgenommen wird und die etwa 1 l Flüssigkeit faßt, tiefer steht als die zweite, den Aspirator ersetzende, doppelt so große Flasche; diese kann unten einen dichtschließenden Glashahn besitzen, durch welchen das Wasser in den untergesetzten graduierten Zylinder

abgelassen werden kann, wenn man es nicht vorzieht, dasselbe anzusaugen und mittels Gummischlauch in den Zylinder ablaufen zu lassen.

In dem Hals einer jeden Glasflasche befinden sich Gummistopfen mit doppelten Bohrungen, durch welche in gleicher Weise Glasrohre hindurchgehen, wie beim erst erwähnten Reichischen Apparate.

Ehe man zur Untersuchung der Röstgase schreitet, muß man sich von der Gas- und Luftdichtheit der sämtlichen Verbindungsstücke und des ganzen Apparates überzeugen.

Zu diesem Zwecke werden alle Hähne des Apparates, nachdem sowohl im Meßgefäße, wie im Aspirator Wasser eingefüllt worden ist, geschlossen, so daß keine Luft in das erstere eintreten kann; dann öffnet man den Hahn des Aspirators, aus welchem Wasser ausläuft, so daß die Luft in beiden Gefäßen verdünnt wird, bis ihr Druck soweit unter der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, daß die im Aspirator vorhandene Wassersäule getragen wird; dann hört das Wasser zu fließen auf.

Es ist sehr wichtig, sich durch diesen Versuch zu überzeugen, daß alles luftdicht schließt, denn wenn irgendwo Luft in die Gefäße von außen eindringen könnte, so würde das Ausfließen des Wassers aufhören.

Hat man sich von dem guten Verschlusse des Apparates überzeugt, so schließt man den Hahn des Aspirators und öffnet jenen, welcher die Verbindung zwischen dem Ableitungsrohre der Röstgasse und dem Meßgefäße herstellt, und öffnet den Hahn im Auslaufrohre des Aspirators soweit, daß das Wasser langsam in den untergestellten Zylinder abläuft.

Das Wasser in dem Meßgefäße wird vor Anfang des vorerwähnten blinden Versuches mit Jodlösung und Stärkelösung versetzt, so daß dasselbe blau gefärbt ist.

Der Verbindungshahn zwischen dem Gasableitungsrohre und dem Apparate wird soweit aufgemacht, daß das Gas in einzelnen Blasen durch die Flüssigkeit emporsteigt.

Sobald die beigemengte schweflige Säure in das Wasser gelangt, fängt das Jod an sich in Jodwasserstoffsäure zu

verwandeln, und die Flüssigkeit entfärbt sich nach und nach vollständig.

Ist dieser Augenblick eingetreten, dann wird das Gaszuleitungsrohr geschlossen und ist nun ein für allemal nur mit Röstgasen gefüllt, so daß in der Folge keine fremden Beimengungen zu befürchten sind.

Nun kann man zu der thatsächlichen Bestimmung der schwefligen Säure schreiten.

Man öffnet nun den zweiten Verschluss im Deckel und gibt ein gemessenes Volumen; $\frac{1}{10} = N.$ = Jodlösung und etwas weniges Natriumbicarbonatlösung in das Meßgefäß, wodurch der Gefäßinhalt wieder eine blaue Färbung annimmt.

Es seien dies n Kubikzentimeter.

Nach dem Verschlusse dieser Öffnung und Verbindung mit dem Apparate, öffnet man vorsichtig den Hahn des Aspirators und läßt soviel Wasser ausfließen, bis die Flüssigkeit in dem Gaszuleitungsrohre bis an die Spitze derselben heruntergegangen ist; dann schließt man schnell den Hahn des Aspirators zu, gießt alles ausgelaufene Wasser weg und saugt durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes am Aspirator durch das ausfließende Wasser solange Gas durch die blau gefärbte Flüssigkeit, bis vollständige Entfärbung eintritt.

Ist dieser Augenblick eingetreten, so werden sämtliche Hähne geschlossen und die Menge des ausgelaufenen Wassers im Meßzylinder abgelesen.

Es seien m Kubikzentimeter.

Will man einen neuen Versuch machen, so braucht man nur ohne weitere Änderung wieder eine neue Menge Jodlösung einlaufen zu lassen und von neuem beginnen in der Art, wie vorher bemerkt worden ist; erst wenn sich in der Flüssigkeit soviel Jodwasserstoffsäure angesammelt hat, daß diese sich beim Stehen von selbst zersetzt und Jod ausscheidet (wodurch sich die Flüssigkeit blau färbt), braucht man die Flüssigkeit aus dem Glase zu entfernen und durch frisches Wasser ersetzen, dem wiederum Stärkelösung zugesetzt worden ist, neben einer entsprechenden Menge Natriumbicarbonat.

Die Gegenwart von Schwefelsäure (und auch von Salzsäure) wirkt nicht störend auf das Resultat, wohl aber Stickstoffsäuren, weshalb die Proben hinter dem Glover-Turm nicht entnommen werden dürfen, weil sonst die Jodstärke sich immer wieder zurückbilden, und so die Entfärbung verhindern würde.

Nach neueren Untersuchungen nehmen $0,0003228$ schwefliger Säure bei 0° C und 760 mm Barometerstand ein Volumen von $0,1114$ cm³ ein, wonach eine kleine Korrektion der Formel, bei sehr genauen Bestimmungen, erforderlich wird.

Für technische Zwecke genügt es, die Berechnung nach folgender Formel vorzunehmen:

$$\frac{11,04 \cdot n}{m + 0,1104 \cdot n} \text{ Volumprocente, schwefliger Säure.}$$

Ist der Gehalt des Gasgemenges an schwefliger Säure sehr gering, also m sehr groß im Verhältnisse zu n , so kann man auch setzen:

$$\frac{1104 \cdot n}{m}$$

Hat man 10 cm³ $1/10$ -N.-Jodlösung (= $12,7$ g Jod im Liter) in die Meßflasche gegeben, so entspricht diese $0,032$ g oder $11,14$ cm³ schwefliger Säure bei 0° und 760 mm Barometerstand, man braucht dann die Berechnung zu machen

nach der Formel: $\frac{11,40 \cdot 100}{m + 11,40}$ um den Prozentgehalt des Gases an schwefliger Säure zu finden.

Um das Umrechnen zu umgehen, bedient man sich der nachfolgenden Tabelle, in welcher bei Anwendung von 10 cm³ $1/10$ -N.-Jodlösung (= $0,127$ Jod = $0,032$ schwefliger Säure) angezeigt wird.

Kubikzentimeter aus- geflossenen Wassers im Meßzylinder	Volumprocente schwefliger Säure im Gase
82	12
86	11,5
90	11

Kubikzentimeter aus- geflossenen Wassers im Mehrzylinder	Volumprozent schwefliger Säure im Gase
95	10,5
100	10
106	9,5
113	9
120	8,5
128	8
138	7,5
148	7
160	6,5
175	6
192	5,5
212	5

Dort wo die Analysen durch sogenannte Titrierungen vorgenommen werden, empfiehlt es sich, die Wassermehrzylinder derartig graduieren zu lassen, daß dieselben bereits die in der vorstehenden Tabelle angeführten Volumprozent der schwefligen Säure eingraviert besitzen und anzeigen.

Diese Zylinder entsprechen den jedesmal zunehmenden $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Jodlösung}$.

Man entgeht dadurch jeder falschen Bestimmung und Berechnung.

Nach diesem Verfahren wird in dem Röstgase schweflige Säure bestimmt, nicht aber dann und wann auftretendes Schwefligsäure-Anhydrid, wodurch es vorkommen kann, daß eine Bestimmung nur geringe Mengen schwefliger Säure anzeigt, obzwar es thatsächlich reich an verwertbaren Gasen ist.

Wenn derartige falsche Bestimmungen als Grundlage bei der Kammerführung genommen werden, so kann man zu einer solchen falschen Führung des Kammerprozesses kommen, daß dadurch mehr Schaden als Nutzen entstehen kann.

Es war deshalb ein sehr guter Gedanke Lunges, die Jodlösung durch $\frac{1}{10} = \text{N.} = \text{Natronlauge}$ und die sich zersetzende

Stärkelösung durch einen Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 g im Liter) als Indikator zu ersetzen.

Die Apparatur bleibt dieselbe wie vorerwähnt, nur nimmt man an Stelle des einfachen Gaszuleitungsrohres ein solches, welches unten zugeschmolzen ist und an den Seiten feine Öffnungen besitzt.

Es werden stets $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{-N.}$ -Natronlauge in das Meßgefäß gebracht, dieses mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, so daß die Flüssigkeit eine fast purpurrote Farbe annimmt.

Das Gas wird so lange durchgeleitet, bis die rote Färbung der Flüssigkeit sich entfärbt hat.

Vorteilhaft ist es, während der Gasdurchleitung das Meßglas tüchtig zu schütteln.

Im vorstehenden Verfahren verbindet sich das Alkali sowohl mit der schwefligen-, wie auch der Schwefelsäure, doch wird alles auf schweflige Säure berechnet.

Bestimmung des Sauerstoffes.

Der Prozentgehalt der in den Röstgasen vorhandenen schwefligen Säure genügt vollständig um sich über die Führung des Kammerganges klar zu sein, sowie den Gang der Ofen charakterisieren zu können.

Der Sauerstoff in den Röstgasen spielt jedoch keine so wichtige Rolle wie in den Ausgangsgasen; die Bestimmung desselben in den Röstgasen erfordert deshalb nicht jene große Genauigkeit, wie dies im letzteren Falle nötig ist.

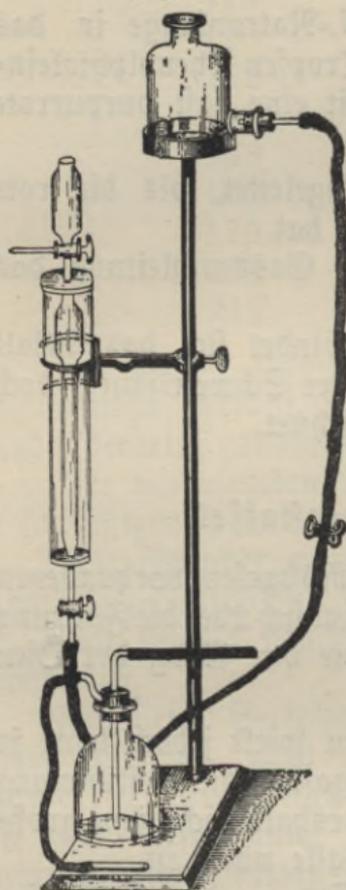
Die Bestimmung des Sauerstoffes in den Röstgasen überläßt man zumeist den Kammerführern oder Titrierjungen, denen deshalb ein einfacher Apparat in die Hände gegeben werden muß, der wohlfeil, nicht leicht zerbrechlich, leicht zu bedienen ist, und mit welchem es möglich ist, die Analyse rasch zu beenden.

Zu diesem Zwecke eignet sich am besten die Bunte'sche Gasbürette (Fig. 10).

Das Gasmeßrohr besitzt zwei Hähne, von denen der obere ein Dreiwegehahn, der untere ein Hahn mit einer Bohrung ist.

Oberhalb des Hahnes ist das Rohr tubusartig erweitert und endet in einen kurzen Flaschenhals.

Fig. 10.



Das Gasmeßrohr selbst ist auf seinem oberen Ende erweitert und besitzt an der Stelle, wo die Erweiterung anfängt einen eingezähten Markstrich.

Dasselbe faßt zwischen den beiden Hähnen 105 cm^3 , welche in $\frac{1}{5} \text{ cm}^3$ eingeteilt werden.

Der Teilstrich 100 fällt mit dem oberen Hähne zusammen; der Nullpunkt liegt 6—8 cm^3 höher über dem unteren Hähne; unter dem Nullpunkt befindet sich eine weitere Teilung, welche 5 cm^3 entspricht.

Die Gasmessung erfolgt unter Luftdruck + jener Menge Wassers, welches sich in dem Trichter befindet.

Dieses Rohr wird in den Träger eines Statives festgeklemmt, an dessen Spitze sich ein Teller mit umgebogenem Rande befindet, in den eine am Boden tubulierte Flasche eingefügt wird.

In den Tubus ist ein Gummistopfen mit einem kurzen Glasrohre eingesetzt, auf welchem ein Gummischlauch aufgezogen ist, welcher dazu dient, die Verbindung der Flasche mit dem Gasmeßrohr hervorzubringen.

Außer diesem Apparate sind nötig ein kleines Glas- oder Porzellananschälchen zur Aufnahme der Absorptionslösung,

sowie weitere zwei Glasflaschen, von denen die eine tubuliert sein und am Boden einen Ablaufhahn besitzen muß.

Die Drechsler'sche Gaswaschflasche dient dazu, Wasser in das Gasmeßrohr nachzudrücken oder umgekehrt ablaufen zu lassen.

Zu diesem Zwecke wird das kurze Gummirohr mit dem Auslauf des unteren Hahnes am Gasmeßrohr verbunden; das Wasser wird dann aus der Flasche durch Blasen in das Gasmeßrohr langsam gedrückt oder umgekehrt ablaufen gelassen, man muß jedoch dabei vorsichtig verfahren, daß keine Luft in das Innere eintreten kann.

Die tubulierte Flasche dient an Stelle eines Aspirators.

Ehe man zur Bornahme der Bestimmung schreitet, muß das Gasmeßrohr bei offenen Hähnen mit Wasser bis zur Marke des Tubus vollgefüllt werden, worauf die Hähne geschlossen und durch Drehung des Hahnes die Verbindung mit dem Gasleitungsrohre hergestellt wird.

Durch Öffnung des unteren Hahnes, dessen Ende mit der Aspiratorflasche mittels eines Gummi Schlauches verbunden ist und Öffnen des Ablaufhahnes des Aspirators, wird durch Abfließen des Wassers Gas angesaugt, und zwar so, daß etwas mehr als 100 cm^3 Gas im Meßrohr vorhanden sind, worauf alle Hähne geschlossen werden.

Nun wird der Nullpunkt hergestellt dadurch, daß mittels Blasen soviel Wasser aus der Drechsler'schen Flasche in das Gasmeßrohr gedrückt wird, daß das im Rohre befindliche Gas auf 95 cm^3 zusammengepreßt wird.

Man läßt durch den unteren Hahn langsam Wasser ab, soweit, daß dasselbe auf dem Nullpunkte steht.

Das im Meßrohr befindliche Gas steht doch teilweise unter Pressung und um dasselbe auf den angenommenen oder ermittelten Druck zu bringen, öffnet man auf einen Augenblick den oberen Hahn.

Der Gasüberschuß streicht durch den Wasserverschluß, während im Rohre selbst die Wasserebene auf dem Nullpunkt stehen bleibt; es sind dann genau 100 cm^3 Gas im Rohre vorhanden.

Steht das Gas unter sehr schwachem Druck im ableitenden Gasrohre, so muß man eine Kautschukpumpe zum Füllen des Gasmeßrohres benutzen.

Die Absorptionsflüssigkeit wird in folgender Weise in das Meßrohr eingebracht.

Vor allem wird alles Wasser aus dem Gasmeßrohre ablaufen gelassen, der untere Hahn geschlossen, die Bürette aus dem Stativ gehoben und das unterhalb des Hahnes befindliche, ausgezogene Stückchen in die Schale gesenkt, in welcher sich konzentrierte Kalilauge befindet.

Der Hahn wird aufgemacht, wodurch die Absorptionslösung in das Meßrohr durch den Druck der Luft eingetrieben wird, und an Stelle des dort früher befindlichen Wassers tritt.

Damit die Absorption rasch vor sich gehe, wird das Meßrohr vorsichtig hin- und hergeschüttelt, wobei man die Öffnung des oberen Meßrohransatzes mittels Daumen oder Handfläche zuhält, so daß kein Wasser aus demselben ablaufen kann.

Das Eintreiben von Kalilauge wird so oft wiederholt als die Ebene in dem Meßrohr wieder hergestellt worden ist.

Nun wird das Gas im Rohre auf den ursprünglichen Druck gebracht und sodann die Ableseung vorgenommen.

Dieses wird in der Art vorgenommen, daß man den oberen Hahn vorsichtig aufmacht und langsam etwas Wasser einlaufen läßt, wodurch die Wandungen des Rohres von der anhängenden Lauge abgewaschen werden; das verbrauchte Wasser muß jedoch durch frisch nachgegossenes ersetzt werden.

Das beste Absorptionsmittel für Sauerstoff bleibt immer die alkalische Lösung von Pyrogallussäure, welche man in der Art herstellt, daß man 72 g Pyrogallussäure in 50 cm³ Wasser löst und diese Lösung mit 130 g Äkznatron oder äquivalenter Menge Äkzali, in 300 cm³ Wasser gelöst, zusammenmischt.

Bei der Bestimmung des Sauerstoffes in den aus dem Gay-Lussac-Turm abgehenden Gasen ist der Fehler, hervor-

gerufen durch etwa vorhandene schweflige Säure oder den Oxyden des Stickstoffes ein so unbedeutender, daß derselbe vernachlässigt werden kann.

Jedenfalls empfiehlt es sich, die Gase vor dem Eintritt in den Apparat durch eine kleine Drechsler'sche Gaswaschflasche, welche mit Kalilauge gefüllt ist, streichen zu lassen.

Außer den üblichen in bestimmten Zeiträumen vorzunehmenden Bestimmungen empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit eine Tagesdurchschnittsprobe zu machen, wobei man jedoch einen großen Aspirator von etwa 20 l Fassungsraum zur Aufnahme des Gases benützen muß.

In diesem Falle kann man eine Hempelsche Gasbürette oder einen Orsatapparat benützen und zur Absorption Phosphor verwenden.

Ammoniakalisches Kupferchlorür wird angewendet in dem Apparate von Orsat, welcher zugleich gestattet, die schweflige Säure zur selben Zeit zu bestimmen.

Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung wird erhalten, indem man 250 cm³ Wasser mit Chlorammonium sättigt dann 250 cm³ Ammoniak zusetzt und die Flüssigkeit über Kupferspänen unter öfterem Umschütteln stehen läßt, bis Sättigung erfolgt, schließlich setzt man soviel Wasser zu, daß der Geruch nach Ammoniak nicht stark aber doch deutlich bemerkbar ist.

Ist man gesonnen Phosphor, das älteste unter den Absorptionsmitteln für Sauerstoff, jedoch langsam wirkende, zu benützen, so kann man nachstehend beschriebenen vereinfachten Orsatapparat benützen, welcher auch bei anderen Bestimmungen Verwendung finden kann.

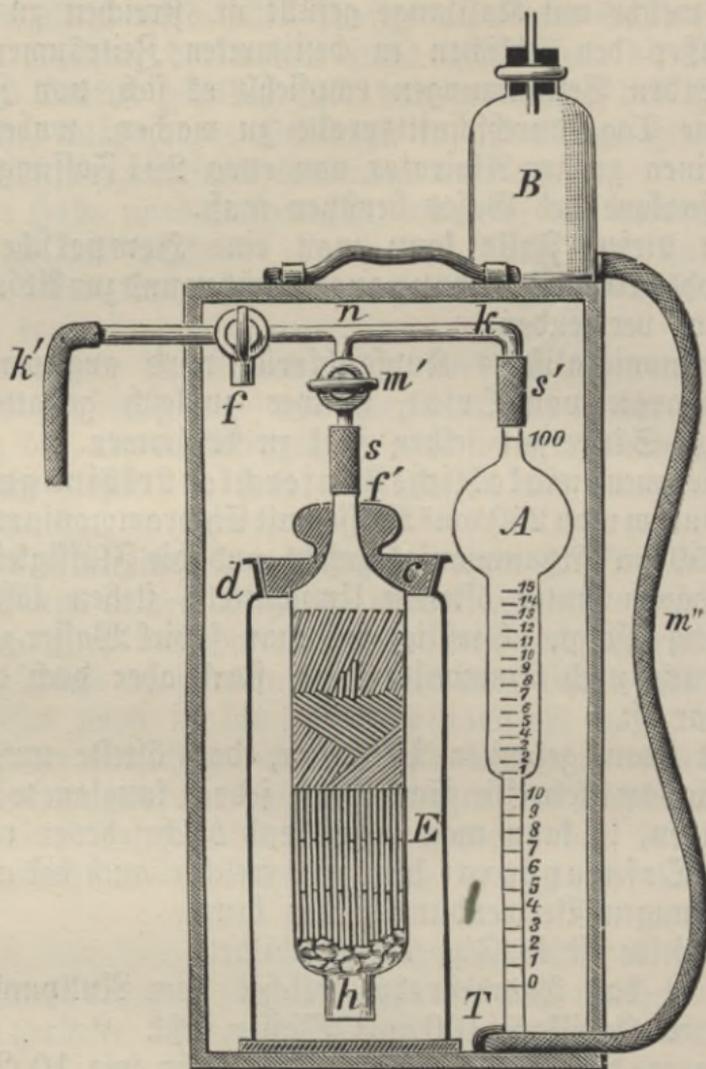
Derselbe ist in Fig. 11 abgebildet.

A ist das Gasmeßrohr, welches vom Nullpunkte bis zur oberen Kapillare 100 cm³ Wasser faßt.

Da in den Kammergasen selten mehr wie 10 Volumprocente an Sauerstoff bestimmt werden, so kann, behufs rascher und genauerer Ablesung der untere Teil, welcher 10 cm³ Wasser faßt, verengert und so geteilt werden, daß $\frac{1}{5}$ cm³ abgelesen werden können.

Der darauffolgende Teil des Gasmessrohres faßt 15 cm^3 Wasser und ist in diese geteilt, während die den Abschluß bildende Kugel keine Teilung besitzt.

Fig. 11.



Die Flasche mit Tubulus am Boden wird zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllt, steht mittels des Gummischlauches m'' mit dem Meßrohr in Verbindung, und dient als Druckregulator.

h ist die Absorptionsröhre, welche mit Stäbchen feuchten Phosphors gefüllt ist; der durchbohrte Glasstopfen c, in den Hals des äußeren starkwandigen Zylinders E eingeschliffen, schließt denselben.

Mittels des unter geradem Winkel gebogenen Glasrohres k ist die Absorptionsröhre h mit dem Gasmeßrohre A verbunden.

An das Rohr k sind zwei Hähne angeschmolzen, von denen der eine n ein Dreiwegehahn, der zweite f, ein gewöhnlicher ist.

s und s' sind verbindende Gummischläuche.

Vor Beginn der Bestimmung muß das Absorptionsrohr h bis zur Marke f' und das Gasmeßrohr A bis zur Marke 100 mit Wasser vollgefüllt sein.

Dieses geschieht mittels der Flasche B.

Um die Bestimmung vorzunehmen, verbindet man das Rohr k mittels eines Gummischlauches mit jenem Rohrende, welches von dem Gasleitungsrohre abgeht und dazu dient, das Gasgemisch in den Apparat zu leiten, dann wird die Flasche B heruntergestellt und der Hahn n so aufgemacht, daß zwischen dem Gasmeßrohre und dem Gasableitungsrohre Verbindung hergestellt wird.

Das Wasser läuft aus dem Gasmeßrohre A in die Flasche B ab und saugt so das Gas an.

Durch Drehung des Hahnes n um 90° und Heben der Flasche wird das angesaugte Gas aus dem Meßrohre nach außen getrieben.

Diese Manipulation wird drei- bis viermal wiederholt, worauf man überzeugt sein kann, daß sowohl das Zuleitungsrohr k wie das Gasmeßrohr nur reines Gas enthalten, frei von beigemischter atmosphärischer Luft.

Nun werden in das Gasmeßrohr A etwas mehr als 100 cm³ Gas angesaugt und durch Heben der Flasche B soweit zusammengepreßt, daß das Wasser etwas über dem Nullpunkte steht, worauf man den Gummischlauch bei T mit den Fingern fest zusammendrückt, die Flasche B hinunterstellt und nun sehr vorsichtig Wasser ablaufen läßt,

daß die Ebene desselben mit der Marke o in gleicher Ebene steht.

Man dreht den Hahn n für einen Augenblick so, daß die äußere Luft mit dem Rohre A in Verbindung tritt.

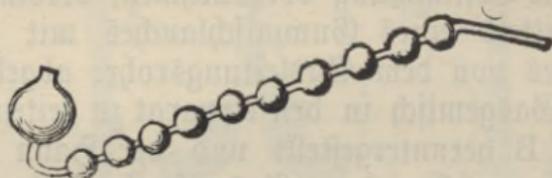
In dieser Weise besitzt man 100 cm^3 Gas unter dem herrschenden Luftdrucke im Gasmeßrohre.

Hierauf wird durch Öffnen des Hahnes m' und vorsichtiges Heben der Flasche B das Gas aus dem Meßrohr in das Absorptionsrohr h hinübergedrückt.

Das aus diesem, durch den vorbemerkten Vorgang herausgedrückte Wasser fließt in den Zylinder E.

Sowie das Wasser im Gasmeßrohre auf die Marke 100 gestiegen ist, wird der Hahn m' geschlossen und einige

Fig. 12.



Minuten der ganze Apparat ruhig stehen gelassen, bis vorhandener Sauerstoff von dem Phosphor aufgenommen worden ist, wobei die Temperatur nicht unter 16° C fallen darf.

Nach Beendigung der Gasabsorption wird das Gas aus h nach A hinübergedrückt, durch entsprechende Manipulation mit dem Hahne m' und der Flasche B, so daß das Wasser sich in h bis zum Hahn f hebt, worauf der Hahn m' geschlossen wird.

Nachdem durch Heben und Senken der Flasche B das Gleichgewicht im Gasmeßrohre hergestellt worden ist, wird das Volumen abgelesen und die Differenz zeigt an, wie viel Volumprozent Sauerstoff in dem Gasgemische vorhanden waren.

Dasselbe beträgt unter normalen Verhältnissen 4 bis 6 Volumprozent.

Mit diesem Apparate läßt sich die Sauerstoffbestimmung rasch und für technische Betriebszwecke auch genau ausführen. An Stelle desselben kann auch der Lindeman-Winkler'sche Apparat*) benützt werden.

Bestimmung der Schwefelsäure in den abgehenden Gasen.

Zu diesem Zwecke werden aus dem Gasableitungsrohre 500 l Gas mittels eines Aspirators durch einen Kugelapparat mit 10—15 Kugeln (Fig. 12) oder einem Mitscherlich'schen Apparate (Fig. 13) streichen gelassen.

Die Menge desselben muß ganz genau ermittelt und bestimmt werden, was entweder mittels einer Gasmeßuhr oder einem Aspirator geschehen soll, nachdem letzterer (nach bekannten Formeln auf 0° C und 766 mm Barometerstand) sehr genau ausgemessen worden ist.

Es müssen vier solcher Kugelapparate verwendet werden, von denen die drei ersten mit je 100 cm³ N.-Natronlauge, die letzte mit 100 cm³ destillierten Wassers gefüllt sein müssen.

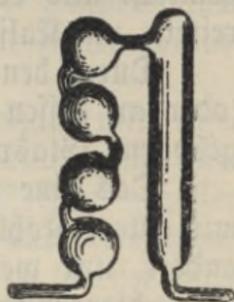
Nach Beendigung der Absorption werden die Flüssigkeiten aus den Röhren zusammengemischt und diese mit Wasser ausgespült.

Man bringt nun alles auf eine durch drei teilbare Zahl und teilt die Flüssigkeit in drei gleiche Teile, so daß zwei Teile zur Bestimmung, das letzte Drittel als Reserve zurückbleibt.

In dem ersten Drittel wird das Alkali mittels N.-Schwefelsäure (49 g Schwefelsäure im Liter), Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Die dabei verbrauchte Menge Säure wird mit X bezeichnet.

Fig. 13.



*) Techn. Gasanal. 1892, 94.

Das zweite Drittel der vorbemerkten Flüssigkeit wird in eine lauwarme Lösung von Kaliumpermanganat, die mit ziemlich großer Menge Schwefelsäure versetzt ist, geschüttet.

Ein nicht zu großer Überschuß an Permanganat, welcher unbedingt notwendig ist, wird durch Zusatz von schwefliger Säure so weit entfernt, daß die Flüssigkeit eine licht rosenrote Farbe besitzt.

Dadurch werden alle vorhandenen Stickoxyde in Salpetersäure übergeführt, welche mittels Eisensulfat bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke werden in einen Kolben 25 cm³ Eisenvitriollösung (100 g kristallisiertes Eisensulfat und 100 g Schwefelsäure im Liter), ferner 25 cm³ Schwefelsäure gemischt und erkalten gelassen, und in diese die früher bereitete, mit Kaliumpermanganat versetzte Flüssigkeit gegossen.

Durch den doppelt durchbohrten Stopfen des Kolbens (oder an dessen Stelle einer tubulierten Retorte) gehen zwei gebogene Glasrohre.

Das eine reicht ziemlich tief in die Flüssigkeit und ist mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate verbunden, das andere, nur wenig unter den Rand des Stopfens reichend, im rechten Winkel gebogene Rohr, dient zur Ableitung des Kohlensäure- und Stickoxydgases, das Ende dieses Rohres endet unter Wasser, das sich in einem Glaszylinder befindet, wodurch ein hydraulischer Verschluß gebildet wird.

Nachdem die Luft aus dem Kolben mittels Kohlensäure entfernt worden ist, wird der Apparat auf ein Wasserbad gesetzt und eine Viertelstunde lang erwärmt.

Das Anwärmen muß im Anfang sehr langsam geschehen.

Nach und nach wird soweit erwärmt, schließlich auf direktem Feuer, daß der Kolbeninhalt in schwaches aber gleichmäßiges Sieden kommt.

Die Flüssigkeit, welche ursprünglich durch vorhandene Stickstoffverbindungen eine dunkle Farbe infolge Lösung derselben in der Eisensalzlösung angenommen hat, klärt sich nach und nach auf und hört auf Stickoxydverbindungen zu entwickeln.

Während des Siedens muß ein Herumspritzen auf die Wände des Kolbens verhütet werden.

Hat der Kolbeninhalt seine ursprüngliche Färbung angenommen, so läßt man unter fortwährendem Durchleiten von Kohlen Säuregas erkalten, damit keine atmosphärische Luft in den Apparat gelangen kann, wodurch eine Reoxydation vor sich gehen würde.

Schließlich wird das Kohlen Säurezuleitungsrohr, welches bis jetzt oberhalb der Flüssigkeit stand, in diese eingesenkt, um noch die letzten Reste von Stickstoffoxyd zu entfernen, da diese das vorhandene Permanganat reduzieren würden, wodurch sich ein Fehler in die Analyse einschleichen würde.

Es bleibt nur noch übrig, das durch die Salpetersäure nicht oxydierte Eisen mittels $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung zurückzutitrieren.

Zu diesem Zwecke wird der Kolbeninhalt mit luftfreiem, gekochtem und erkaltetem Wasser verdünnt, und alles sorgfältig in einen 250 cm³ graduierten Kolben gegossen und der Kolben selbst mittels gekochtem und erkaltetem, luftfreiem Wasser ausgespült und mit gleichem Wasser alles auf 250 cm³ gebracht, mit eingeriebenem Glasstopfen geschlossen und tüchtig durchgeschüttelt.

50 cm³ der Flüssigkeit werden mittels einer graduierten Pipette in ein Becherglas gebracht und so viel gekochtes und erkaltetes luftfreies Wasser nachgegossen, daß die Gesamtmenge fast einen halben Liter ausmacht.

Unter fortwährendem Umrühren wird tropfenweise $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung zulaufen gelassen, bis der letzte Tropfen eine schwach rosenrote Färbung hervorruft.

Diese Titration wird nochmals mit weiteren 50 cm³ Flüssigkeit vorgenommen, um sich mit voller Sicherheit von der Richtigkeit der Titration zu überzeugen.

Die Berechnung erfolgt nach folgenden Formeln, in welchen bedeutet

V_1 = die Menge des durch die Absorptionsflüssigkeit gesaugten Gases;

x = die Menge Kubikzentimeter der verbrauchten N -Schwefelsäure, welche zur Titration der vorbemerkten Absorptionsflüssigkeit benützt worden ist;

y = die Anzahl Kubikzentimeter der $\frac{1}{2}$ - N -Kaliumpermanganatlösung, welche vor der Oxydation zugesetzt worden sind;

z = jene Anzahl Kubikzentimeter der $\frac{1}{2}$ - N -Kaliumpermanganatlösung, welche zur Bestimmung des Eisens nach der Oxydation zur Verwendung kamen,

so finden wir:

1. Den Gesamtgehalt der Säuren in $1 m^3$ der abgehenden Gase, ausgedrückt in Grammen Schwefelsäure =

$$\frac{0,120 (100 - x)}{V_1}$$

2. Den Schwefelgehalt in Grammen in $1 m^3$ abgehender Gase

$$\frac{0,008 (600 - 6x - z - y)}{V_1}$$

3. Den Stickstoffgehalt in Grammen in $1 m^3$ abgehender Gase

$$\frac{0,007 (z - y)}{V_1}$$

Bestimmung des Stickoxydes in den abgehenden Gasen.

Bei dem vorbemerkten Verfahren geht das Stickoxyd, NO , durch die Absorptionsrohre ungebunden hindurch.

Um dieses zu bestimmen, wird an das letzte Absorptionsrohr, vor den Aspirator, noch ein Kugelrohr (Fig. 14) angelegt, welches mit $30 cm^3$ $\frac{1}{2}$ - N -Kaliumpermanganatlösung, gemischt mit $1 cm^3$ Schwefelsäure von $1,2$ spezifischem Gewichte gefüllt wird.

Man läßt das Gas 24 Stunden lang durch die Flüssigkeit streichen, gießt dann den Inhalt aus, und wäscht das Rohr mit Wasser nach, worauf man $50 cm^3$ Eisenvitriollösung zufügt, welche wie vorerwähnt hergestellt worden ist.

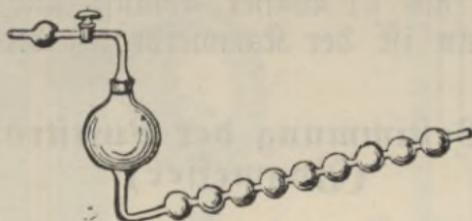
50 cm³ dieser Lösung entspricht tatsächlich 2 z cm³ der $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung.

Die Bestimmung wird, wie früher erwähnt, vorgenommen und das nichtoxydierte Eisen mittels $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert bis zum Erscheinen der rosenroten Färbung, welche nicht mehr verschwindet.

Angenommen, daß

U cm³ $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung verwendet worden sind; behufs Oxydierung verbraucht wurden (30 + U - 2 z) cm³ $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganat-

Fig. 14.



lösung, so berechnet sich die Stickstoffoxydmenge N in Grammen in 1 m³ Gas nach der Formel

$$N = \frac{0.007 (3 + u - 2 z)}{3 V_1} \text{ Gramm.}$$

Salpetersäure, salpetrige Säure werden in den abgehenden Gasen selten bestimmt, noch seltener das Stickoxyd, gewöhnlich begnügt man sich mit der Bestimmung des gesammten Säuregehaltes, ausgedrückt durch Gramme Schwefelsäure in 1 m³ Gas, welche Bestimmung jedoch täglich vorgenommen werden muß.

Einfacher gestaltet sich die Bestimmung des Gesamt säuregehaltes in den abgehenden Gasen mittels jener Vorrichtung, wie solche zur Bestimmung der schwefligen Säure in den Ofengasen verwendet wird, nur mit dem Unterschiede, daß an Stelle von 10 cm³ N.-Natronlauge bloß 5 cm³ $\frac{1}{50}$ -N.-Natronlauge und ein Tropfen Phenol-

phtalein angewendet werden und man das Wasser aus dem Aspirator in einen 2 l fassenden graduierten Zylinder auslaufen läßt.

Die Zahl der Kubikzentimeter des abgelassenen Wassers bis zur Entfärbung der Lösung gibt einen annähernden Begriff von dem Gesamtgehalte an Säure der abgehenden Gase.

Aus praktischen Erfahrungen ist bekannt, daß bei normalem Gange des Kammer-systemes etwa 2 l Wasser ablaufen, also die Gase weniger wie 2 g Schwefelsäure im Kubikmeter enthalten, im mittleren Gange etwa $1\frac{1}{2}$ l Wasserablauf einen Gehalt von beiläufig 3 g Säure anzeigt, wenn jedoch weniger als 1 l Wasser abläuft und die Titration beendet ist, dann ist der Kammerprozeß bedeutend gestört.

VII. Bestimmung der Luftströmung (Zugmesser).

Der normale Gang des Kammerprozesses hängt in sehr vielen Beziehungen von der Störung in der Luftzuführung ab, weshalb es von besonderer Wichtigkeit ist, die Stärke des Zuges zu messen, sowohl im Abzugsrohre wie an anderen Stellen des Systemes.

Es eignen sich dazu verschiedene Apparate, von denen die Apparate von Seeger, König, Fletcher, Swan die meiste Verwendung finden.

Der Zugmesser von Seeger, Fig. 15, besteht aus dem U-förmigen kalibrierten Rohre A, welches oben in zwei zylinderförmige Ausbreitungen gleicher Größe B und C ausläuft.

Dieses U-Rohr ist mit zwei sich nicht miteinander mischenden Flüssigkeiten gefüllt, z. B. schwerem Paraffinöl und verdünntem, gefärbtem Weingeist, von fast gleicher Dichte, so daß der Nullpunkt der Teilung D mit der Berührungsfläche x der beiden Flüssigkeiten zusammenfallen kann.

Angenommen, auf die Oberfläche von C wird eine aufsaugende Kraft wirken, so wird die Flüssigkeit in diesem

Schenkel sich nach oben hin bewegen, während die im anderen Schenkel befindliche dieser folgen und nach unten hin eine Bewegung macht.

Fig. 15.

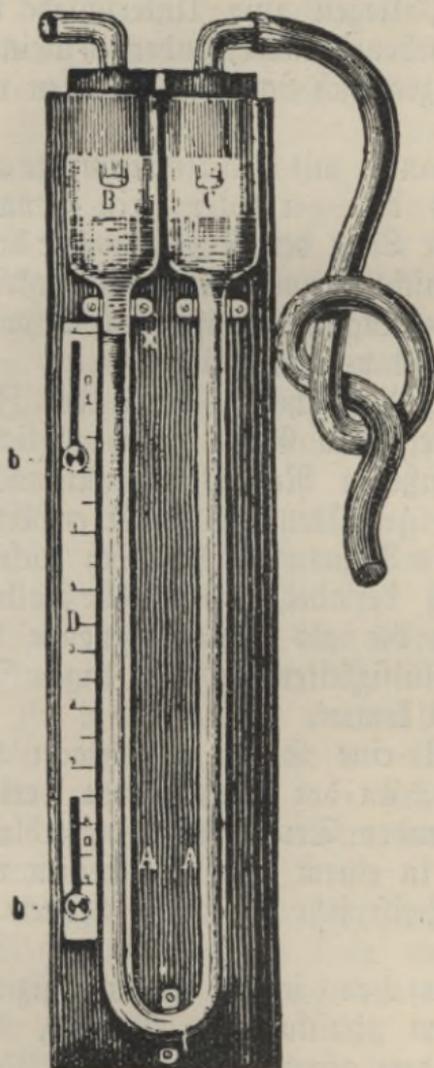
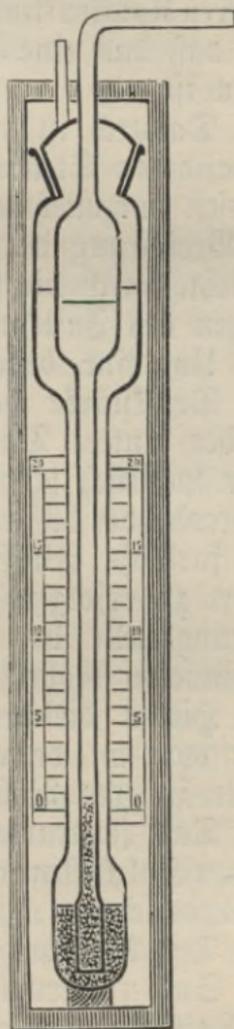


Fig. 16.



Die Senkung bei X wird um so viel Mal größer sich zeigen, als um wieviel die Flüssigkeit in C gehoben wurde, wobei die Differenz im Durchmesser der beiden Röhre in Betracht kommt.

Gewöhnlich ist das Verhältnis wie 1:20.

Die Teilung des Maßstabes D zeigt den Druck in Millimetern der Wassersäule a.

Auf demselben Prinzip der kommunizierenden Röhren beruht der sehr empfindliche Zugmesser von Dr. A. König.

Die Röhren, Fig. 16, liegen zum Unterschiede von anderen Konstruktionen nicht nebeneinander, sondern so ineinander, daß das eine Rohr konzentrisch von dem anderen umgeben ist.

Dadurch ist man im stande, mit dem Instrumente auch bei anderen Stellungen als der vertikalen, ein genaues Ablesen vorzunehmen, da die Lage der Marke, welche durch die Berührung der beiden nicht vermischbaren Flüssigkeiten entsteht, durch die schiefe Stellung und selbst durch Schwankungen des Instrumentes nicht verändert wird.

Um eine bequeme und deutliche Ablesung der Zug- und Druckstärke des zu messenden Gases zu ermöglichen, ist der untere Teil des äußeren Rohres zur Aufnahme einer spezifisch schweren und gefärbten Flüssigkeit erweitert, während über dieser, in beiden Röhren eine spezifisch leichtere und farblose Flüssigkeit sich befindet, wobei die Füllung derart zu erfolgen hat, daß die als Marke dienende Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten in den engen Teil der inneren Röhre zu liegen kommt.

Hinter diesem Teil ist eine Skala angebracht und kann man an derselben den, an der nach außen verlängerten inneren Röhre, wirkenden Druck oder Zug ablesen.

Das Instrument wird in einem mit Glasscheiben versehenen Holzkasten aufgestellt, ist sehr leicht und bequem zu transportieren.

Der Apparat von Fletcher sowie der modifizierte von Swan beruht auf dem physikalischen Prinzip, daß ein Luftstrom, welcher bei dem offenen Ende einer Röhre vorbeistreichet, darin partielle Luftleere hervorruft.

Wenn man also ein gerades Rohr durch ein Loch in der Wand des Gasableitungsrohres in dieses einführt, so daß der Gasstrom in dem Rohre quer bei dem offenen

Ende des Rohres vorüberstreicht, so wird darin eine teilweise Luftleere gebildet werden proportional zu der Geschwindigkeit des Stromes.

Einer solchen Röhre wird sich aber auch die saugende Wirkung des Gasableitungsrohres selbst mittheilen, abgesehen von der Saugung, welche durch das Vorbeistreichen des Stromes vor ihrer offenen Mündung entsteht. Für unseren Zweck muß man diese beiden Kräfte unterscheiden.

Um dies zu bewirken, muß man zwei Röhren in das Gasableitungsrohr einführen, wovon die eine gerade endigt, die andere so gebogen ist, daß die Biegung dem Luftstrom entgegensteht; beide Enden sind offen.

Beide Röhren werden die Luftverdünnung durch die Saugkraft des Ableitungsrohres erfahren; aber in dem geraden Rohre wird diese vermehrt werden durch die Saugkraft der darin vorbeistreichenden Gase, während sie in dem gebogenen Rohre vermindert wird durch den Druck der hineinblasenden Gase.

Der Unterschied zwischen der Saugkraft beider Röhren wird also der Wirkung des Gasstromes in dem Ableitungsrohr zuzuschreiben sein und es bleibt nur übrig, diesen Unterschied zu messen und daraus die Geschwindigkeit des Gasstromes abzuleiten.

Zu diesem Zwecke werden die beiden Röhren mit einem U-Rohr versehen, welche mit Wasser oder, wie früher angeführt worden, mit zwei sich nicht mischbaren Flüssigkeiten von nahezu gleichem spezifischen Gewichte gemischt werden.

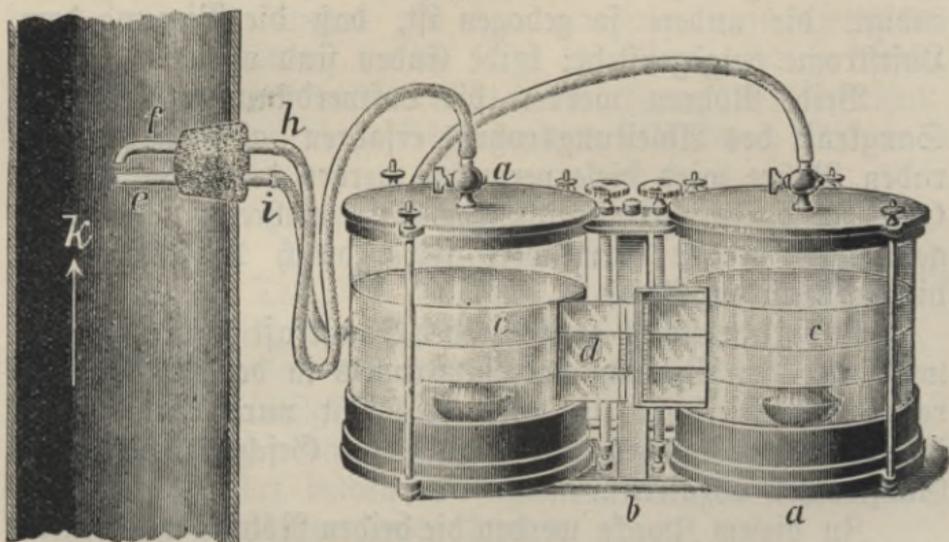
Wasser eignet sich für unsere Zwecke allein nicht, da die Niveaudifferenz zu klein und ungenau wird und die Reibung an den Rohrwänden einen zu großen Anteil derselben absorbiert.

Fletcher vermindert die Reibung zunächst dadurch, daß er an Stelle des einfachen U-Rohres von 10 mm Durchmesser, zwei Zylinder *a a*, Fig. 17, von 100 mm Durchmesser verwendet, welche am Boden durch eine kleine Röhre *b* verbunden sind, wodurch die Empfindlichkeit

gegenüber dem U-Rohrapparate um das Zehnfache gesteigert wird.

Um das Steigen und Fallen der Flüssigkeit genau beobachten zu können, dienen metallene Schwimmer *c c* mit einer sehr feinen eingeritzten Horizontallinie und der mit Nonius und sehr feiner Schraubenadjustierung versehene Maßstab *d* erlaubt den Niveauunterschied bis auf $0,025$ mm genau zu messen.

Fig. 17.



Zugmesser von Fletcher.

An Stelle des Wassers ist es vorteilhafter, Äther zu verwenden, da sodann die Genauigkeit eine bedeutend größere ist.

Aus der Zeichnung ist ersichtlich, wie die beiden Glasröhren *e* und *f* mittels des Korkes *g* in eine Öffnung des Zugrohres *k* senkrecht zur Zugrichtung, aber die Biegung von *f* derselben gerade entgegengesetzt eingesetzt, und durch Gummischläuche *h i* mit den Gefäßen *a a*, verbunden sind.*)

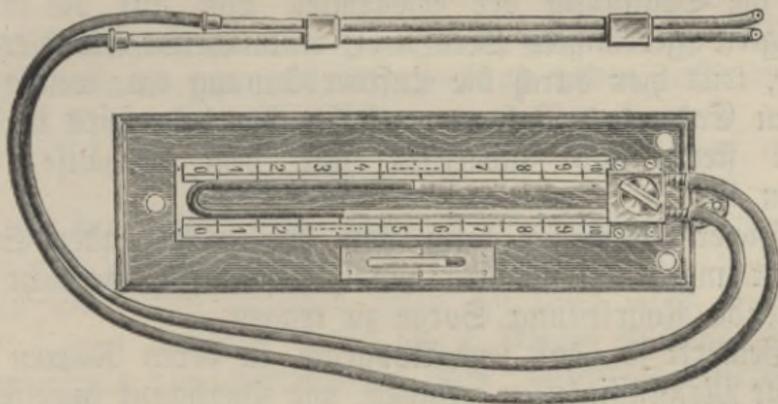
*) In neuerer Zeit ist Fletcher von seinen weiten Zylindern auf gewöhnliche U-Röhren zurückgekommen.

Swan benützt an Stelle der weiten Zylinder ein U-Rohr, Fig. 18, von nur 3 mm Durchmesser, in der Biegung bedeutend verengert um die Oszillation zu verringern.

Die Röhre ist 250 mm lang und in einer Neigung von 1:10 gelegt; jeder Schenkel hat eine Skala und Nonius, der letztere zum Teil von Glas zu gleicher Zeit die Skala und die Röhre überdeckend, so daß man mit Leichtigkeit auf $\frac{1}{4}$ mm ablesen kann.

Die Enden der Röhre stehen mit einem Zweivegehahn in Verbindung, so daß man die Umkehrung ihrer Verbin-

Fig. 18.



dung, mit den im Zugrohre befindlichen Röhren ohne Lösung irgend einer Verbindung bewirken kann.

Das Instrument ist auf einem mit Stellschrauben und Wasserwaage versehenen Gestelle angebracht.

Im übrigen wird das Instrument genau wie das Fletcher'sche angewendet; durch die Neigung von 1:10 nimmt aber die Äthersäule den zehnfachen Raum in der Röhre ein, als ihrer Höhe entspricht, und die Ableseung auf $\frac{1}{4}$ mm, welche mit größter Leichtigkeit gemacht werden kann, gibt dasselbe Resultat wie diejenige auf $0,025$ mm in dem Fletcher'schen Instrumente, welche sehr mühsam und zeitraubend ist.

Der Swan'sche Apparat muß stets genau horizontal seiner Längsrichtung nach aufgestellt werden; dagegen kann man es sich ersparen, auch querüber zu nivellieren, wenn man einmal die Ableseung in einem Schenkel macht, dann durch den Zweiweghahn den Strom umkehrt, wieder in demselben Schenkel abliest und die kleinere Höhe von der größeren abzieht, dadurch erfährt man die gewünschte Differenz, ohne in beiden Schenkeln ablesen zu müssen, was absolute Horizontalstellung auch querüber erfordern würde.

Der Zugmesser von Walther Dürr und A. Custodis ist in ziemlich gleicher Art konstruiert wie der Luftprometer von Siegert und Walther, nur ist es nicht nötig, das Gehäuse luftleer zu halten; dieselbe Wirkung, die dort durch die Spannung der erwärmten Luft auf die in die Flüssigkeit (gereinigtes Paraffinöl) eintauchende Glocke erzielt wurde, tritt hier durch die Luftverdünnung ein, welche am unteren Ende des Rohres entsteht, das einerseits in dem Kanal steckt und andererseits mit dem Gehäuse verbunden ist.

Dieser Zugmesser kann von der zu messenden Stelle entfernt angebracht werden, nur hat man für eine dicht abschließende Rohrleitung Sorge zu tragen.

Bemerkt sei, daß jene Apparate, in deren Röhren sich gefärbte Meßflüssigkeiten befinden, wie überhaupt diese selbst, dem direkten Sonnenlichte nicht ausgesetzt sein dürfen, damit sich die Farbe derselben nicht ändere.

Außerdem müssen stets mehrere Bestimmungen nacheinander gemacht werden, um Fehler auszuschließen, wobei die Rohrverbindungen gewechselt werden müssen.

Es bleibt nur noch übrig, den Wert der Ableseungen zur Bestimmung der Gasgeschwindigkeiten festzustellen.

Angenommen es bedeute

V = die mittlere Geschwindigkeit der Gase in Meter,

P = die Höhe der Gassäule in Metern, welche dieser Schnelligkeit entspricht,

h = der vertikale Abstand der Flüssigkeiten im Anemometer in Millimeter,

p = Gewicht eines Liter Gases bei 15°C und 750 Barometerstand,

d = Dichte der Flüssigkeiten im Anemometer,

H = die Bewegung der Flüssigkeiten im Anemometer in Millimeter,

g = die Fallgeschwindigkeit,

so haben wir

$$V = \frac{\sqrt{2gP} \text{ ebenso}}{P = h \cdot d}$$

$$P$$

daraus folgt

$$V = \frac{\sqrt{2ghd}}{P} \dots \dots \dots (a)$$

Thatsächlich ist $d = 0,725$, $H = 20h$ und $p = 1,226 \text{ g}$. Sobald wir es nur mit Luft zu thun haben, erhalten wir

$$V = \sqrt{H} \frac{\sqrt{19,62 \cdot 0,725}}{1,226 \cdot 20} = 0,7616 \sqrt{H} \dots \dots (b)$$

In dem Falle, wenn die aus den Kammern abgehenden Gase aus 95 Volumprozenten Stickstoff und 5 Volumprozenten Sauerstoff bestehen, wird ein Liter dieser Mischung nicht $1,226 \text{ g}$, sondern bloß $1,10 \text{ g}$ wiegen und es muß in diesem Falle die letzterwähnte Zahl durch die ersterwähnte geteilt werden auf

$$\frac{\sqrt{1,10}}{1,226} = 0,95$$

was vernachlässigt werden kann.

Wenn bei $t^{\circ} \text{C}$ gearbeitet wird, so muß in der Formel (b) an Stelle von 1,226 gesetzt werden

$$1,22 \cdot \frac{273 + 15}{273 + t^{\circ}} = 1,226 \frac{1 + 15}{1 + t^{\circ}} \text{ und}$$

$$V_1 = 0,7616 \sqrt{H \frac{273 + t}{288}}$$

es ist gewöhnlich vorteilhafter für t° , 15°C anzunehmen.

Unter Zugrundelegung der Annahme dafür, daß die Zuggeschwindigkeit eines Gases von einem bestimmten spezifischen Gewichte proportional ist der Volumeneinheit des Gewichtes, so haben wir

$$V = V_1 \cdot \frac{288}{273 \cdot t} = V_1 \cdot \frac{1 + 15x}{1 + tx} \text{ und daraus}$$

$$V = 0,7616 \sqrt{H} \sqrt{\frac{288}{273 + t}} = 12,724 \sqrt{\frac{H}{273 + t}}, \text{ oder}$$

$$V = 0,7616 \sqrt{H} \sqrt{\frac{1 + 15a}{1 + ta}}$$

Wenn wir den Druck b , unter welchem sich die durchziehenden Gase im Rohre befinden, in Rechnung bringen wollen, so muß derselbe auf den normalen Barometerstand reduziert werden nach der Formel

$$\sqrt{\frac{6}{760}},$$

dann erhalten wir folgende Formel mit Korrektion für Temperatur und Barometerdruck

$$V = 0,461 \sqrt{H \cdot \frac{b}{273 + t}}$$

Diese letztere kann man vernachlässigen und sich deshalb der folgenden einfachen Formel bedienen

$$V = 0,7615 \sqrt{H} \sqrt{\frac{288}{273 + t}}$$

in welcher man sich für $0,7616 \sqrt{H}$ und $\sqrt{\frac{288}{273 + t}}$ entsprechende Tafeln ein für allemal ausrechnen kann, um den jedesmaligen Umrechnungen zu entgehen.

VIII. Bestimmung der salpetrigen Säure.

Namentlich bei Störung des Kammerprozesses ist es notwendig, die Gase noch vor ihrem Eintritt in den

Gay-Lussac-Turm auf deren Gehalt an Stickoxydverbindungen (namentlich salpetrige Säure) zu untersuchen.

Dieses geschieht am einfachsten in der Art, daß man ein bestimmtes Volumen Gas durch das drei- bis vierfache Volumen von Schwefelsäure mittels eines Aspirators durchsaugt, dann das Gemisch in ein Becherglas bringt und durch Wasserzusatz auf ein bestimmtes Volumen auffüllt, mit welchem eine graduierte Bürette gefüllt wird.

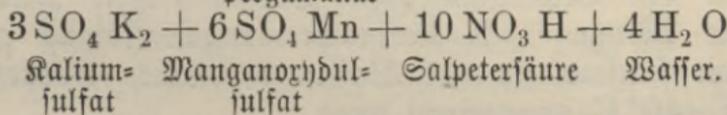
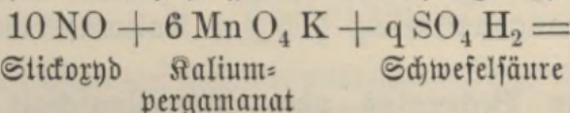
Ein bestimmtes Volumen $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung, welche mit 5 Volumen Wasser verdünnt werden muß, wird in ein Becherglas oder Porzellanschale gebracht, auf 30 bis 40° C angewärmt und nun unter fortwährendem Umrühren aus einer Bürette die salpetrige Säure enthaltende Flüssigkeit so lange zulaufen gelassen, bis Rosafärbung eintritt, welche nach zwei Minuten langem Stehen sich nicht verändert.

Das Arbeiten bei der vorerwähnten Temperatur ist unabweisbare Bedingung, wenn man richtige Resultate erzielen will; ebenso darf die Permanganatlösung nicht in die salpetrige Säure haltende Flüssigkeit gegossen werden, sondern umgekehrt.

Um die nötige Menge der Kaliumpermanganatlösung zu treffen, macht man zuerst einen Vorversuch.

Eine weitere Bedingung ist, daß die salpetrige Säure in schwefelsaurer Lösung sich befinde, was, wenn in der vorbeschriebenen Weise verfahren wird, auch tatsächlich der Fall ist.

Denn das Stickoxyd wird durch Kaliumpermanganat in Salpetersäure nach folgender Gleichung oxydiert.



Demnach wird die $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung, welche per Kubikzentimeter 0,004 g Sauerstoff entspricht, für jeden Kubikzentimeter 0,005 g Stickoxyd zeigen.

Man kann also dieses Reagens zur Bestimmung des Stickoxydes benutzen; aber die Bestimmung der salpetrigen Säure wäre dadurch ungenau, wenn das Stickoxyd gleichzeitig vorhanden wäre; dieses kann jedoch nicht der Fall sein, wenn Schwefelsäure vorhanden ist.

Die salpetrige Säure selbst oxydiert das Kaliumpermanganat nach folgender Gleichung:



Hierbei entspricht jeder Kubikzentimeter der $\frac{1}{2}=\text{N.}$ Kaliumpermanganatlösung 0.0095 g salpetriger Säure.

IX. Analyse der Nitrose.

Die aus dem Gay-Lussac-Turm auslaufende Säure, mit dem Namen »Nitrose« belegt, enthält neben salpetriger Säure (in Schwefelsäure gelöst die Nitrosylschwefelsäure $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONO} \end{matrix}$ gebend), Salpetersäure und geringe Mengen Stickoxyd.

A. Bestimmung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure wird bestimmt mittels $\frac{1}{2}=\text{N.}$ Kaliumpermanganatlösung (15,82 g Kaliumpermanganat im Liter).

In ein Becherglas oder Porzellschale wird eine bekannte Menge $\frac{1}{2}=\text{N.}$ Kaliumpermanganatlösung gegeben und mit fünfmal so viel Wasser verdünnt, worauf alles auf 30—40° C angewärmt wird.

Unter fortwährendem Umrühren wird Nitrose aus einer graduierten Bürette so lange zutropfen gelassen, bis mit dem letzten Tropfen die Flüssigkeit eine rosenrote

Farbe annimmt, welche wenigstens zwei Minuten ohne Änderung stehen bleibt.

Die Menge der Kaliumpermanganatlösung hängt von der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure ab und muß vorher durch einen Vorversuch ermittelt werden; gewöhnlich nimmt man bei Bestimmung der Nitrose 50 cm^3 der Normallösung, während man bei Bestimmung der salpetrigen Säure in der Kammerensäure mit 5 cm^3 sein Auskommen finden dürfte.

Das erhaltene Resultat wird in den Fabriken auf verschiedene Weise berechnet; einzelne drücken in Gramm Salpetersäure oder Salpeter, welche in 11 Nitrose vorhanden sind, aus, andere in Gewichtsprozenten salpetriger Säure.

Bezeichnet man mit x die Menge Kubikzentimeter der genommenen Kaliumpermanganatlösung, mit y die Kubikzentimeter der verbrauchten Nitrose, so berechnet sich die Menge der in 11 Nitrose befindlichen salpetrigen Säure nach der Formel

$$\frac{9,5 \cdot x}{y}$$

umgerechnet auf Salpetersäure, muß man an Stelle von $9,5$ setzen $15,75$, und auf Salpeter, NaNO_3 , $21,25$.

Eine gute Nitrose muß schwach gefärbt sein, schwach nach Salpetersäure riechen und darf nicht mehr als $2,5\%$ und nicht weniger als 1% salpetriger Säure enthalten.

B. Bestimmung des Gesamtgehaltes der Stickstoffoxyde.

Diese wird auf gasvolumetrischem Wege im Nitrometer Lunge, Fig. 19, vorgenommen.

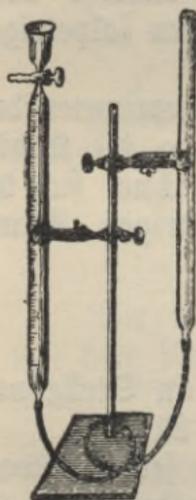
Das Verfahren beruht darauf, daß die die Säuren des Stickstoffes enthaltende Schwefelsäure in ein graduiertes, mit Quecksilber gefülltes Rohr eingeführt und darin mit dem Quecksilber geschüttelt wird, welches in ganz kurzer Zeit alle Stickstoffsäuren zu Stickoxyd, NO , reduziert,

welches sodann auf salpetrige Säure, Salpetersäure oder Salpeter berechnet werden kann.

Der Hauptteil des Apparates ist ein in $\frac{1}{5}$ cm³ geteiltes, etwas über 50 cm³ fassendes zylindrisches Glasrohr, welches in ein Stativ aufgehängt wird.

Unten ist dasselbe spitz ausgezogen; oben endet es in einen Trichter, welcher mit dem Inneren des Rohres durch einen Hahn derselben Art kommuniziert, wie ihn Winkler-Bunte für ihre Glasbüretten verwenden; sein Schlüssel hat neben einer geraden Bohrung, durch welche der Trichter mit dem Meßrohr kommuniziert, eine zweite gekrümmte Bohrung, durch welche man den Inhalt des Trichters in der Richtung der Achse des Hahnschlüssels seitlich ablaufen lassen kann.

Fig. 19.



An den Hahnschlüssel ist ein Gummirohr angefügt, welches durch ein kurzes Glasstäbchen geschlossen werden kann.

Das Meßrohr sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und das Rohr ausheben kann.

Eine andere, an demselben Stativ gleitende Klammer trägt ein einfaches zylindrisches, unten verjüngtes Glasrohr von gleichem Fassungsraum und nahezu gleichem Durchmesser wie das Meßrohr.

Beide Enden dieser Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch miteinander verbunden.

Dieses Rohr ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu schieben.

Um die Bestimmung vorzunehmen, stellt man das Druckrohr so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn vom Meßrohr steht, und gießt bei offenem Hahne Quecksilber ein, bis es eben in den Trichter des Meßrohres eingedrungen ist.

Man schließt dann den Hahn, läßt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes

abfließen, stellt das Quecksilberrohr (Druckrohr) tiefer und läßt nun die zu prüfende Säure in die Trichter laufen, wobei man eine feine Pipette anwenden muß.

Man muß selbstverständlich vorher eine Idee davon haben, ob nicht so viel Stickoxyd sich entwickeln wird, daß das Meßrohr dafür gar nicht ausreicht, und wird die Menge der Nitrose danach einrichten müssen.

Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes auf dem Meßrohre kann man die Säure in dieses einlaufen lassen, ohne Luft mitzureißen, und spült in ähnlicher Weise den Trichter zweimal mit konzentrierter reiner Schwefelsäure nach.

Für gewöhnlich werden 4—5 cm³ Nitrose, ja sogar weniger — auch 1 cm³ — völlig genügen, und man soll nie über 8—10 cm³ Nitrose nehmen; unter allen Umständen muß jedoch ein Überschuß von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaktion gelingen soll.

Man hebt nun das Meßrohr aus der Klammer und schüttelt es gut durch.

Ist nur salpetrige Säure vorhanden, so beginnt die Gasentwicklung sofort, wobei sich die Säure violett färbt, während bei Salpetersäure erst nach länger dauerndem Schütteln, 1—5 Minuten (selten länger), die Reaktion beendet ist.

Man wartet nun ab, bis der entstandene Schaum sich abgesetzt und die Säure geklärt hat, was bei neuen Instrumenten mehr Zeit in Anspruch nimmt als bei schon oftmals verwendeten, und der Rohrinhalt die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat.

Durch Verschieben des Druckrohres stellt man das Quecksilber in demselben so, daß es um so viel höher steht als im Meßrohre, als der Schwefelsäure entspricht, also für etwa 7 mm Säurehöhe je 1 mm Quecksilberhöhe, oder man stellt das Quecksilber in beiden Rohren ganz gleich und zieht die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe von dem Barometerstande ab.

Das Volumen des Stickstoffoxydes läßt sich leicht bis auf $\frac{1}{20}$ cm³ ablesen; es wird nach den Bunsen'schen Ta-

bellen auf 0° und 760 mm Druck reduziert und daraus der Gehalt an Säure berechnet.

Selbstverständlich wird die salpetrige Säure gleichzeitig neben der Salpetersäure bestimmt, da eine Trennung beider untunlich ist.

Bei Gegenwart von irgend erheblichen Mengen von schwefliger Säure ist es angezeigt, der Nitrose eine geringe Menge gepulvertes Kaliumpermanganat zuzusetzen.

Jeder Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm Barometerstand gemessenen Stickoxydgases entspricht

1,343	mgr	Stickoxyd,
1,701	»	salpetriger Säure,
2,417	»	Salpetersäureanhydrid,
2,820	»	Salpetersäure
4,521	»	Kalifalpete,
3,805	»	Natronfalpete.

Um die zeitraubende Berechnung zu umgehen, bedient man sich der nachfolgenden Tabelle des auf 0° und 760 mm Druck reduzierten Stickoxydgases auf Verbindungen des Stickstoffes.

Stickoxyd bei 0° und 760 mm cm ³	Stickstoff N	Stickoxyd NO	Salpetrige Säure N ₂ O ₃	Salpetersäure- Anhydrid N ₂ O ₅	Salpetersäure NO ₃ H	Kalifalpete NO ₃ K	Natron- falpete NO ₃ Na
	M i l l i g r a m m e						
1	0.627	1.343	1.701	2.417	2.820	4.521	3.305
2	1.254	2.686	3.402	4.834	5.640	9.042	7.610
3	1.881	4.029	5.103	7.251	8.460	13.563	11.415
4	2.508	5.372	6.804	9.668	11.280	18.084	15.220
5	3.135	6.715	8.506	12.085	14.100	22.605	19.025
6	3.762	8.058	10.206	14.502	16.920	27.126	22.830
7	4.389	9.401	11.907	16.919	19.740	31.647	26.635
8	5.016	10.744	13.608	19.336	22.560	36.168	30.440
9	5.643	12.087	15.309	21.753	25.380	40.689	34.245

An die Schwefelsäure-Fabrikation pflegt sich zumeist die Herstellung der Salpetersäure anzuschließen.

Als Ausgangsmaterial dient in der Regel der Natronsalpeter (Chilisalpeter) und rohe Schwefelsäure, wie sie vom Glover-Turm oder den Abdampfspfannen resultiert.

Die Destillation erfolgt sehr selten aus gläsernen, sondern zumeist gußeisernen Gefäßen; das letztere ist aus dem Grunde möglich, weil Schwefelsäure sowohl wie Salpetersäure im konzentrierten Zustande das Eisen nur wenig angreifen.

Auf 100 Gewichtsteile Natronsalpeter werden 120 bis 130 Gewichtsteile Schwefelsäure von 60—62° Bé (selten 66° Bé) angewendet und die Mischung auf 130° C erhitzt.

Der ziemlich (über die theoretische Berechnung) große Überschuß an Schwefelsäure wird deshalb verwendet, damit sich während der Destillation die entstandene Salpetersäure nicht leicht zersetze und der Rückstand leicht flüchtig bleibe.

Dieser besteht aus normalem und primärem Natriumsulfat, $\text{NaSO}_4 + \text{NaHSO}_4$.

Ohne hier auf die Einzelheiten der Fabrikation einzugehen, sei nur bemerkt, daß man bei Verwendung der Guttman'schen Kondensation auf einen Verlust von 3—7% an der theoretischen Ausbeute rechnen kann.

Beim Verfahren von Valentiner (Destillation unter Luftleere) erzielt man bis 99,6% der theoretischen Ausbeute, bei Verwendung von 95%igem Natronsalpeter.

X. Analyse des Salpeters.

1. Die Prüfung des Chilisalpeters auf dessen Gehalt an reinem Natriumnitrat wird mittels des Nitrometers vorgenommen.

Der gewöhnliche Chilisalpeter enthält im Mittel 95 bis 95,5% Natriumnitrat und 1—2% Chlornatrium.

Der zur Bestimmung des Salpeters bestimmte Nitrometer unterscheidet sich von dem früher beschriebenen dadurch, daß derselbe eine kugelförmige Erweiterung von

100 cm³ Inhalt und eine Teilung der Röhre von 100 bis 140 cm³ in $\frac{1}{10}$ besitzt.

Von der sehr sorgfältig gewonnenen Durchschnittsprobe werden 0,4 g eingewogen, nachdem dieselbe vorher sorgfältig getrocknet worden war.

Die Manipulation mit dem Apparate ist dieselbe, wie früher (S. 232) beschrieben worden ist.

Der gewogene Salpeter wird in das Trichterchen geschüttet und darauf $\frac{1}{2}$ cm³ Wasser tropfen gelassen; es wird einen Augenblick gewartet, bis der Salpeter in Lösung gegangen ist, worauf man durch vorsichtige Öffnung des Hahnes (damit keine Luft in das Innere des Apparates eintrete) den Trichterinhalt einlaufen läßt.

Der Trichter wird zuerst mittels 1 cm³ Wassers, darauf 15 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, 66° Bé, ausgewaschen und die Flüssigkeiten vorsichtig einlaufen gelassen.

Durch Umschütteln wird die Zersetzung des Salpeters beschleunigt.

Ganz vorzüglich zu diesen Untersuchungen eignet sich der in Fig. 3 gezeichnete Gasvolumometer, dessen Handhabung dort beschrieben worden ist.

Je 1 cm³ Stickoxydgas bei 0° und 760 mm Barometerdruck entspricht 0,003805 g Natriumsalpeter, daraus berechnet sich der Prozentgehalt an Salpeter nach der Formel

$$\frac{0,003805 \cdot x \cdot 100}{a}$$

worin bedeutet

x = die Anzahl der gefundenen Kubikzentimeter Stickoxydes bei 0° und 760 mm Druck,

a = die Gewichtseinwage.

Die Umrechnung auf 0° und 760 mm Druck von der herrschenden Lufttemperatur im Raume geschieht nach der Formel

$$V_1 = \frac{v \cdot H \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

worin bedeuten:

V_1 = das gesuchte Volumen des Gases bei 0° und
760 mm Druck,

v = das gefundene Gasvolumen im Meßrohre,

H = der Barometerstand,

t = die Temperatur im Raume.

2. Bestimmung der Feuchtigkeit.

10 g der Durchschnittsprobe werden bei 130°C so lange getrocknet, bis beim Wägen gleiches Gewicht erzielt wird.

Der Unterschied zwischen den beiden ermittelten Zahlen zeigt die Menge der Feuchtigkeit im Salpeter an.

3. Bestimmung des Unlöslichen.

25 g Salpeter werden mit 50 cm^3 destilliertem Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren eine Zeit stehen gelassen.

Die klare Lösung wird erst durch ein gewogenes Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, gegossen, sodann das ungelöste auf dasselbe gebracht, mit Wasser bis 250 cm^3 ausgewaschen; der Rückstand getrocknet und im Platintiegel bis zum Gleichgewichte geglüht, über Chlorcalcium auskühlen gelassen und unter Luftabschluß gewogen.

Enthält der Salpeter eine größere Menge organischer Stoffe, so wird nach dem Auswaschen der Rückstand nur bei 120° getrocknet und gewogen.

Der Unterschied zwischen der Einwage und dem ermittelten Gewichte des Rückstandes zeigt die Menge der unlöslichen Stoffe an.

4. Bestimmung des Chlorgehaltes.

Zu diesem Zwecke werden 50 cm^3 der vorerwähnten Lösung abpipettiert und der Chlorgehalt mittels $\frac{1}{10}\text{-N.}$

Silberjaspeterlösung, gelbes Chromkalium als Indikator, ermittelt.

Die Lösung muß durch Salpetersäure sehr schwach angesäuert werden.

Man versetzt die abgemessene und angesäuerte Salpeterlösung mit 3 Tropfen Kaliumchromatlösung und läßt die $\frac{1}{10}$ -N.-Silberjaspeterlösung unter fortwährendem Umrühren der Salpeterlösung aus einer graduierten Pipette tropfenweise zufließen.

Jeder Tropfen verursacht eine rote Färbung der Flüssigkeit, die jedoch sofort verschwindet, solange noch Chlorverbindung vorhanden ist.

So wie durch den letzten Tropfen die Rotfärbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet, hört man mit dem weiteren Zusatz der Silberlösung auf, da sonst bedeutende Fehler in der Bestimmung entstehen würden.

Jeder verbrauchte Kubikzentimeter der $\frac{1}{10}$ -N.-Silberjaspeterlösung enthält 0,017 g Silbernitrat und entspricht 0,00355 g Chlor, oder 0,00365 g Salzsäure, oder 0,00585 g Chlornatrium.

Dieses Verfahren ist äußerst genau.

Selbst in dem Falle, daß irrtümlicherweise ein zuviel von Silbernitratlösung verwendet worden ist, läßt sich dieser Fehler dadurch reparieren, daß man mittels Chlornatriumlösung von bekanntem Titer das zuviel an Silber zurücktitriert, bis zu völligem Verschwinden der roten Farbe der Lösung.

Es darf anderseits nicht vergessen werden, daß das Silberchromat etwas löslich ist, so daß eine ziemliche Menge von Silberlösung zugesetzt werden muß, um die rote Färbung hervorzurufen.

Um diesem Fehler zu entgehen, muß man stets mit einem und demselben Volumen von Flüssigkeit, oder einem und demselben Gewichte eines Salzes operieren, so daß stets ein gleichgroßer Fehler entsteht.

5. Bestimmung der schwefelsauren Salze.

50 cm³ der vorbemerkten Salpeterlösung werden mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum in gleicher Weise behandelt, wie auf Seite 161 angeführt worden ist.

6. Bestimmung des Jodgehaltes.

Dieses erfolgt nur qualitativ nach Bekurts, indem man einige Gramm Salpeter in der zwanzigfachen Menge Wasser löst, mit Salpetersäure ansäuert, sodann einige Tropfen Jodkalium, welches frei von jodsauerem Kalium sein muß und Stärkelösung zusetzt.

Eine blaue Färbung zeigt die Gegenwart von Jod an.

XI. Analyse der Salpetersäure.

Die annähernde Stärkegrädigkeit der Salpetersäure wird mittels Aräometer nach Baumé oder Twaddle, in letzterer Zeit auch mit dem Densimeter von Fleischer ermittelt.

In besonderen Tafeln finden sich dann die Angaben über den Prozentgehalt angeführt, welche nachgesehen werden müssen, dabei ist jedoch nicht außeracht zu lassen, daß alle dortigen Angaben sich auf chemisch reine Säure und Monohydrat beziehen, während die Fabrikssäure fremde Beimengungen enthält, welche einen Einfluß auf das spezifische Gewicht (die Dichte) ausüben.

1. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Säure.

Diese bietet keine Schwierigkeit.

Ist die Säure hochprozentig, so muß man dieselbe mit Wasser verdünnen.

Man pipettiert 10—20 cm³ der Säure ab und bringt diese auf ein beliebiges, jedoch bestimmtes Volumen durch Zusatz von Wasser.

Von dieser nimmt man ein bestimmtes Volumen, bringt in ein Becherglas oder eine Porzellanschale, versetzt mit

einem Tropfen Phenolphthaleinlösung und setzt nun aus einer graduierten Bürette soviel $\frac{1}{10}$ -N.-Natronlauge zu, bis der letzte Tropfen eine rosarote Farbe in der Flüssigkeit hervorruft, welche selbst nach zwei Minuten langem Stehen nicht mehr verschwindet.

1 cm³ $\frac{1}{10}$ -N.-Natronlauge enthält 0,004 g Natriumhydrat, NaOH, und entspricht 0,0063 g Salpetersäure, oder 0,0054 g Salpetersäureanhydrid, oder 0,0014 g Stickstoff.

Gewichtsanalytisch ermittelt man den Säuregehalt in der Art, daß man eine entsprechende Menge der Säure abwiegt (je stärker um so weniger, so daß dies einigen Dezigrammen Stickstoff entspricht), mit etwas wenigem Wasser mischt und sodann mit Ammoniak, welches jedoch sich ohne jeden Rückstand verflüchtigen muß, übersättigt.

Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft, dann bei 110—120° C erhitzt, getrocknet bis zum konstanten Gewicht, und über Chlorcalcium erkalten gelassen und gewogen.

Die nach Abzug des Schalengewichtes gefundene Menge Gramme wird mit dem Faktor 0,7875 multipliziert, wodurch man den Prozentgehalt der Säure ermittelt hat.

Dieses Verfahren ist jedoch nur dann anwendbar, wenn in der Salpetersäure keine fremden Salze vorhanden sind.

2. Bestimmung festen Rückstandes in der Säure.

100 g der Säure werden in einer gewogenen Platinschale unter einem gut ziehenden Ramin oder Dunstfang erwärmt und vollständig verdampft.

Nach dem Erkalten der Schale unter einer Glasglocke wird dieselbe gewogen, und aus der Differenz Prozentgehalt an festen Stoffen berechnet.

3. Bestimmung der Schwefelsäure.

10 g der zu untersuchenden Säure werden bis auf etwa 1 g Rückstand in einer Porzellanschale verdampft,

dieser letztere sodann mit 30 cm³ Wasser verdünnt und in dieser Flüssigkeit die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum ermittelt, wie das auf Seite 161 näher beschrieben ist.

Statt die Salpetersäure einzudampfen, kann man solche mit Natriumcarbonat, jedoch nicht vollständig sättigen, so daß die Flüssigkeit immer noch sauer reagiert.

4. Bestimmung des Chlorgehaltes.

10 g der zu untersuchenden Säure werden mit Natriumcarbonat neutral oder schwach alkalisch gemacht und die Lösung mit $\frac{1}{10}$ -N.-Silbernitratlösung, Kaliumchromat als Indikator, abtitriert, wie auf Seite 273 beschrieben worden ist.

5. Bestimmung der salpetrigen und Untersalpetersäure.

In ein Becherglas oder Porzellanschale wird ein bekanntes Volumen $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung gegeben, mit vier- bis fünfmal soviel Wasser verdünnt, worauf man auf 30—40° C anwärmt.

Aus einer graduierten Bürette wird die zu untersuchende Säure tropfenweise in die Kaliumpermanganatlösung unter fortwährendem Umrühren zulaufen gelassen, bis durch Zusatz des letzten Tropfens Entfärbung erfolgt, und darauf folgendem Tropfen eine rosenrote Farbe entsteht, welche wenigstens zwei Minuten ohne Änderung stehen bleibt.

Bedeutet

m = die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Salpetersäure,

n = die Zahl der gemessenen Kubikzentimeter der $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung, von welcher 1 cm³ entspricht 0,023 g Untersalpetersäure, so berechnet man den Gehalt an niederen Stickoxydverbindungen in Untersalpetersäure ausgedrückt, nach der Formel:

$$\text{Na}_2 \text{O}_4 = \frac{0,023 \cdot n}{m}$$

6. Bestimmung des Eisens.

100 g der Salpetersäure werden vorsichtig mit überschüssigem Ammon versetzt, und nach einigen Stunden ruhigen Stehens der entstehende Niederschlag auf ein Filter gebracht, und dort mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen.

Man löst diesen Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure (1:5) auf und füllt mit Wasser auf 300 cm³ auf.

Man setzt nun unter schwachem Erwärmen so lange Zink in kleinen Mengen zu, bis alles Eisen reduziert ist, was man mittels Rhodankaliumprobe ermittelt.

An Stelle von Zink kann man Zinnchlorür verwenden.

Während des Anwärmens und Abkühlens muß der Kolben mit einem Bunsen-Ventil, bestehend aus einem Hautschuhschlauch mit einem scharfen Einschnitt von etwa 10 mm, verschlossen sein.

Die kalte Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung bis zur rosenroten Farbe abtitriert.

1 cm³ $\frac{1}{10}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung enthält 0,00316 Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, und entspricht 0,0056 g Eisen oder 0,0072 g Eisenoxydul oder 0,0080 g Eisenoxyd.

XII. Analyse des Bisulfates.

Dieses Nebenprodukt der Salpetersäure-Fabrikation besteht aus einem Gemisch von Natriumsulfat, Na_2SO_4 , und prim. Natriumsulfat, $NaHSO_4$, welchem nicht selten noch unzerlegter Salpeter und freie Schwefelsäure beigemischt sind.

Von den ersten sollten bei richtiger Arbeit etwa 30%, von letzterer nur Spuren vorhanden sein.

1. Bestimmung der freien Schwefelsäure.

25 g der Durchschnittsprobe werden in 250 cm³ Wasser gelöst und von diesen 25 cm³ mit N.-Natronlösung, ohne

Indikator, bis zum Erscheinen der ersten Flocken von Eisenoxyd ausfittiert.

1 cm³ der N.-Natronlauge entspricht 0,049 Schwefelsäure.

2. Bestimmung des Salpeters, beziehungsweise Salpetersäure.

Diese wird in derselben Art und Weise im Nitrometer vorgenommen, wie jene des Salpeters oder Stickoxydverbindungen auf Seite 232 angeführt.

XIII. Analyse der Salpeter-Schwefelsäure, Abfallssäure von der Herstellung von Nitrozellulose, Nitroglycerin und ähnlichen.

Diese Abfallssäure, wenn solche billig bezogen werden kann, wird mit großem Vorteile beim Kammerprozesse an Stelle von Salpeter oder Salpetersäure verwendet, nur muß darauf gesehen werden, daß die explosiven Stoffe, welche etwa beigemischt wären, vor der Benützung entfernt werden.

1. Bestimmung der Schwefelsäure.

3 g der zu untersuchenden Säure werden in einer Kugelhahnpipette von Lunge-Rey abgewogen, mit wenig Wasser verdünnt und in einer kleinen Porzellanschale gelinde angewärmt, solange, bis alle Stickoxydsäuren vollständig verjagt sind.

Der Rückstand wird in ein Becherglas abgespült, ein Tropfen Methyloangelösung zugefügt und mittels $\frac{1}{2}$ -N.-Natronlauge bis zum Farbenumschlag titriert.

1 cm³ $\frac{1}{2}$ -N.-Natronlauge entspricht 0,0245 g Schwefelsäure.

2. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Stickoxydverbindungen.

Dieselbe erfolgt in gleicher Weise wie bei der Nitrose.

3. Bestimmung der salpetrigen und Untersalpetersäure.

Man wendet $\frac{1}{2}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung an und verfährt wie auf Seite 218 angegeben ist.

4. Bestimmung der Salpetersäure.

Aus der Differenz von 2 und 3 erfährt man die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Sach-Register.

A.

Abbrände, Bestimmung des Kupfers 189.

Abfallssäure, Analyse 243.

— Bestimmung der Salpetersäure 244.

— — — salpetrigen Säure 244.

— — — Schwefelsäure 243.

— — — Stickoxydverbindungen 243.

— — — Untersalpetersäure 244.

Abgehende Gase, Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes 219.

— — — der Schwefelsäure 215.

— — — des Stickoxydes 218.

Abmessen des Lagerbestandes 95.

Abbrösten der Zinkblende 22.

Abbröstung von Gasreinigungsmasse 17.

— der Lamingschen Masse 17.

Ätzkali, Reagens 125.

Ätznatron, Reagens 126.

Alkalien, Bestimmung mittels Kaliumdichromat 141.

Alkalilösungen, Gehaltsverhältnisse 139.

— normale, Herstellung 139.

Alkohol, absoluter 124.

Allgemeine Bemerkungen 111.

Aluminium, Reagens 128.

Ammoniak, Reagens 124.

Ammoniakalische Kupferchlorürlösung, Herstellung 211.

Ammoniumcarbonat, Reagens 129.

Ammoniumsulfat, zur Reinigung der Schwefelsäure 99.

Analyse der Abfall Säuren 243.

— des Bisulfates 241, 242.

— der Kiesabbrände 187.

— — Nitrose 230.

— — Ofengase 200.

— — Pyrite 167.

— des Salpeters 235.

— der Salpetersäure 239.

— — Salpeter-Schwefelsäure 239.

— des Schwefels 158.

— der Zinkblende 189.

Apparat zur Bestimmung der schwefligen Säure 201.

Arbeit mit Gay-Lussac-Turm 85.

Arsen, Ausfällen durch Schwefelwasserstoff 97.

— Bestimmung im Schwefel 165.

— — in der Zinkblende 199.

— — — den Gasen 94.

Arsenprobe nach Gutzeit 126.

Atmosphäre in den Kammern, Farbe 61, 68.

Aufstellung, Gay-Lussac-Turm 80.

Augen 49.

- Ausbeute 87.
 Außerbetriebsetzung 73.
- B.**
- Bariumnitrat, Reagens 130.
 Bedarf an Salpeter 93.
 Begießen mit Schwefelsäure, gegen das 117.
 Bemerkungen, allgemeine 111.
 Benzol, Reagens 124.
 Berechnung der Normaltemperatur 180.
 — — schwefligen Säure in Ofengasen 205.
 Berzelius' Theorie der Schwefelsäurebildung 2.
 Bestimmung des Arsens in der Zinkblende 199.
 — — Bleies in den Pyriten 177, 199.
 — — Chlorgehaltes im Salpeter 237.
 — — — in der Salpetersäure 241.
 — — Eisens in der Salpetersäure 242.
 — der Feuchtigkeit im Salpeter 237.
 — — Gasgeschwindigkeiten 226.
 — des Gesamtsäuregehaltes in abgehenden Gasen 219.
 — — Jodgehaltes im Salpeter 239.
 — — Kalkes in der Zinkblende 196.
 — der Kohlenensäure im Pyrit 178.
 — — — in der Zinkblende 199.
 — des Kupfers in Abbränden 189.
 — der Luftströmung 220.
 — — Magnesia in der Zinkblende 196.
 — des Sauerstoffes in den Ofengasen 207.
 — — Rückstandes in der Salpetersäure 240.
 — der Salpetersäure in der Abfallssäure 244.
- Bestimmung der Salpetersäure im Bisulfat 243.
 — — salpetrigen Säure 228.
 — — — — in der Abfallssäure 244.
 — — — — — Nitrose 230.
 — — — — — Salpetersäure 241.
 — des Säuregehaltes in der Salpetersäure 239.
 — — Schwefels in den Abbränden 187.
 — — — — der Zinkblende 195.
 — der Schwefelsäure in der Abfallssäure 243.
 — — — — den abgehenden Gasen 215.
 — — — — im Bisulfat 242.
 — — — — in Salpetersäure 240.
 — — schwefelsauerer Salze im Salpeter 239.
 — — schwefligen Säure in den Ofengasen 200.
 — — Stickoxydverbindungen in der Abfallssäure 243.
 — des Stickoxydes in abgehenden Gasen 218, 230.
 — — Unlöslichen im Salpeter 237.
 — der Untersalpetersäure in der Abfallssäure 244.
 — — — — — Salpetersäure 241.
- Betrieb der Bleikammern 45, 52, 74.
 — chemische Kontrolle 119.
 — mit Gay-Lussac-Turm 64.
 — ohne Gay-Lussac-Turm 64.
 — der Pyritöfen 24.
- Betriebskontrolle 57.
 Betriebsetzung des Plattenofens 33.
 — — Stückgießofens 25, 26.
 Betriebsergebnisse 89.
- Bildung der Schwefelsäure in den einzelnen Teilen des Systems 6.
 — — — — — Erklärung der Reaktionen 7.
- Bisulfat, Analyse 241, 242.
 — Bestimmung des Salpeters 243.

Bisulfat, Bestimmung der Salpetersäure 213.

— — — Schwefelsäure 242.

Blairs Schwefelofen 14.

— — Leistungsfähigkeit 16.

Blei, Bestimmung im Pyrit 177.

— — in der Zinkblende 199.

Blei, Zerstörung 58.

Bleiacetat, Reagens 131.

Bleiglanz 12.

Bleikammern, Betrieb 43, 52.

— Größe 46.

Bleispannen mit unterschlächtigem Feuer 101.

Bodensäure, Reaktion 67.

— Stärke 60, 62.

Brandwunden, Heilung 118.

Brom, Reagens 127.

Bromwasser, Reagens 127.

Bunte'sche Gasbürette 207.

C.

Chamäleonlösung, Reagens 128.

Chemische Kontrolle des Betriebes 119.

Chemischer Vorgang im Glover-Turm 36.

Chilisalpeter, Prüfung 235.

Chlorbarium, Reagens 130.

Chlorgehalt, Bestimmung im Salpeter 237.

— — in der Salpetersäure 241.

Chlorzinkstärkelösung 157.

Cowen'sche Röstofen 17.

D.

Dampf, Einführung in die Kammern 59.

— Erzeugung durch Wasser 10.

— -Konzentration der Schwefelsäure 103.

— Regulierung im Systeme 57.

— Überfluß 61.

— Verminderung 62.

— Versorgung der Kammern 57.

Dimensionen des Gay-Lussac-Turmes 79.

Diphenylamin, Reagens 66, 153.

Drechsler'sche Gaswaschflasche 209.

Druckbirne 83, 116.

Druckfaß 83, 116.

Dürr-Custodis, Zugmesser 226.

Dynamische Theorie der Schwefelsäurebildung 2.

E.

Eindampfspannen 102.

Einschaltung des Plattenturmes 11.

Eisen, Bestimmung in der Salpetersäure 242.

— Reagens 127.

Eisenoxydsulfate, Bestimmung mittels Kaliumdichromat 141.

Eisenvitriol, Reagens 65, 132.

Elektrolyse des Kupfers 175.

Erzeugung des Dampfes durch Wasser 10.

Erzeugung der schwefligen Säure 11.

Etagenofen 21.

— Betriebslegung 33.

F.

Farbe der Kammeratmosphäre 61, 67, 68.

— — Nitrose 86.

Ferrosulfat, Reagens 65, 132.

Fester Rückstand, Bestimmung in der Salpetersäure 240.

Feuchtigkeitsgehalt, Bestimmung im Pyrit 187.

— — — Salpeter 237.

Fletcher, Zugmesser 222.

Frederking, Stoßgefäß 104.

Freiberger, Verfahren 172.

Füllung des Glover-Turmes 40.

G.

Gang der Kammern 72.

Gasbürette von Bunte 207.

Gase, abgehende, Bestimmung des
 Gesamtsäuregehaltes 219.
 — — — der Schwefelsäure 215.
 — — — des Stickoxydes 218.
 — Arsen in denselben 94.
 — Bestimmung der salpetrigen
 Säure 228.
 — — des Stickoxydes 230.
 — Durchmischung 9.
 — Verluste 95.
 — Zusammensetzung, günstige 52.
 Gasentwicklungsfläschchen 182.
 Gasgeschwindigkeiten, Bestimmung
 226.
 Gaslokke 82.
 Gaskontrolle 56, 57.
 Gasreinigungsmasse 12.
 — Abröstung 17.
 — Bestimmung des Schwefel-
 gehaltes 17.
 Gasvolumometer 178.
 Gau-Bussac-Turm 77.
 — Arbeit 85.
 — Aufstellung 80.
 — Betrieb 64.
 — Dimensionen 79.
 — Reinigung 114.
 Gegenmittel bei Stickoxydvergiftung
 113.
 Gehalt der Röstgase 53.
 Gepresste Luft, Verwendung 84.
 Gesamtsäuregehalt in abgehenden
 Gasen 218.
 Gesamtgehalt der Stickoxyde in
 der Nitrose 231.
 Glasglocken 50.
 Glasretorten, Konzentration der
 Schwefelsäure in denselben 106.
 Glascheiben 49.
 Glover-Turm, Bestimmung des-
 selben 35.
 — chemischer Vorgang in dem-
 selben 36.
 — Einrichtung 39.
 — Füllung 40.
 — Nachteile desselben 42.

Glover-Turm, Reinigung 42, 114.
 — Stärke der Ablasssäure 38.
 Gußeisen, Konzentration der
 Schwefelsäure in denselben 105.
 Gutzeit'sche Arsenprobe 126.

H.

Helianthin 155.
 Hemptine, Verfahren der Schwefel-
 säure-Konzentration 109.
 Herstellung volumetrischer Lö-
 sungen 134.
 Höhe der Säureschicht in den
 Kammern 73.
 Hurters, Theorie der Schwefel-
 säurebildung 2.

I (i).

Indigofarmin, Reagens 156.
 Indikatoren 121, 153.
 Innentisch 49.
 Intensiver Gang 72.

I (i).

Jod, Reagens 132.
 — Reinigung 136.
 — Bestimmung im Salpeter 239.
 Jodkalium, Reagens 133.

K.

Kaliumchromat, Reagens 128.
 Kaliumhydroxyd, Reagens 125.
 Kaliumnitrat, Reagens 128.
 Kaliumpermanganat, Reagens 128.
 Kalk, Bestimmung in der Zink-
 blende 196.
 Kammerführer, Regeln 75.
 Kammern, Farbe der Atmosphäre
 61, 67, 68.
 — Außerbetriebsetzung 73.
 — Betrieb 52, 74.
 — Dampfeinführung 59.
 — Dampfregulierung 57.
 — Größe 46.
 — Kurieren 75.

- Kammern, Leistungsfähigkeit, verminderte 74.
 — Reaktionen in denselben 7.
 — Regeln 51.
 — Reinigung 113.
 — Säureschicht, Höhe 73.
 — Schwefelsäurebildung in einzelnen 6.
 — Temperatur 71.
 — Zugregulierung 54.
 Kammerwände, Zerstörung 58.
 Kautschukventil 146.
 Kies 18.
 — Sortierung 21.
 — Abbrände, Analyse 187.
 Kiln 18.
 — Behandlung 19.
 — Form 18.
 — Luftzuführung 20, 28.
 Kochgefäß von Frederking 104.
 Königswasser 125, 168.
 Königs Zugmesser 222.
 Kohlen säure, Bestimmung in den Pyriten 178.
 — — — der Zinkblende 199.
 — — — mittels Orsat'schen Apparates 183.
 Koks, Füllmaterial für Gay-Lussac-Turm 81.
 Kolorimetrische Probe 64.
 Kontrolle des Betriebes 57, 119.
 Konzentration der Schwefelsäure 99.
 — — — mittels Dampf 103.
 — — — aus Glasretorten 106.
 — — — im Gußeisenapparate 105.
 — — — mittels abgehenden Heizgasen 102.
 — — — unter Luftleere 109.
 — — — durch Oberfeuer 100.
 — — — im Platinapparat 107.
 Kupfer, Bestimmung mittels Elektrolyse 175.
 — — in Pyriten 172.
 Kupfer, Reagens 126.
 Kupferblech, Reagens 65.
 Kupferchlorürlösung, ammoniakalische, Herstellung 211.
 Kupferkies 12.
 Kurieren der Kammern 75.
- I.**
- Lackmuspapier, Herstellung 154.
 Lagerbestand, Abmessung 95.
 Laming'sche Reinigungsmasse, Abrostung 17.
 Laternen 49.
 Leichter Gang der Kammern 74.
 Lösungen, volumetrische, Herstellung 121, 134.
 Luft, gepresste 84.
 Luftkompressionsmaschine, Dimensionen 84.
 Luftleere, Konzentration der Schwefelsäure 109.
 Luftregulierung 53.
 Luftströmung, Bestimmung 220.
 — Regulierung 29.
 Luftzuführung 20, 28.
 Lunge's Gasvolumometer 178.
 — Nitrometer 231.
 — Plattenturm 43, 82.
- II.**
- Magnesia, Bestimmung in der Zinkblende 196.
 Malétra'scher Ofen 21.
 — — — Betriebsführung 33.
 Mannlöcher 50.
 Manometer 50.
 Membranpumpe 84.
 Methyloorange 155.
 Monatsabrechnung 96.
 Montejus 83.
- III.**
- Natriumhydroxyd, Reagens 126.
 Natriumcarbonat, Reagens 128.

Natriumnitrat, Reagens 128.
 Natriumsulfit, Reagens 126.
 Natriumthiosulfat, Reagens 134.
 Nitrometer 231.
 Nitrose 77.
 — Analyse 230.
 — Bestimmung der salpetrigen Säure 230.
 — — — Stickstoffoxyde 231.
 — Farbe 86.
 — Gehalt an Untersalpetersäure 86.
 Nitrosylschwefelsäure, Bildung 4.
 — Reaktionen im Gay-Lussac-Turm 78.
 Normallösungen, volumetrische 121, 134.
 — Chlornatrium 149, 150.
 — Indigo 156, 157.
 — Iod 136.
 — Kalilauge 137, 138.
 — Kaliumdichromat zur Bestimmung von Alkalien 141.
 — — — des Eisens 141.
 — — Herstellung 140.
 — Kaliumpermanganat 142, 143, 144, 147.
 — — Einstellung mittels Eisen 144.
 — — — Oxalsäure 144.
 — Natronlauge 139.
 — Oxalsäure 140.
 — Salzsäure 134.
 — Schwefelsäure 152.
 — Silbernitrat 148.
 — Thiosulfat 150, 151.
 Normaltemperatur, Berechnung 180.

O.

Ofen, Entweichen der Gase 95.
 Ofengang, Kennzeichen des richtigen Ganges 31.
 Ofengase, Analyse 207.
 — Bestimmung der schwefeligen Säure 200.

Ofenkoks 82.
 Orsatapparat, vereinfachter 211.
 — Bestimmung der Kohlenäure 183.
 Oxalsäure, Reagens 125.

P.

Phenolphthalein 155.
 Platinapparat, Konzentration der Schwefelsäure 107.
 — Reinigung 110.
 — Verluste 110.
 Plattenofen 21.
 — Betriebszeitung 33.
 Plattenofen 80.
 — Einschaltung 11.
 — Lunge-Rohrmanns 43, 82.
 Poirriers Orange 155.
 Probelöcher 50.
 Proben, Vorrichtung zur Herstellung 66.
 Probestöpsel 50.
 Prozeß der Schwefelsäurebildung 4.
 Prüfung der Tropfsäure auf Stickstoffverbindungen 65.
 Pyrite 12.
 — abgeröstete, Kennzeichen 33.
 — Analyse 167.
 — Aufschließung 168, 170, 171.
 — — nach Freiburger Verfahren 172.
 — Bestimmung der Feuchtigkeit 187.
 — — des Kupfers 172.
 — Probenherstellung 167.
 Pyritöfen 18.
 — Betrieb 24.
 — Zuführung 28.

R.

Reagenspapier 153.
 Reagentien 121.
 — Alkali 125.
 — Natron 126.
 — Alkohol, absoluter 124.

Reagentien, Aluminium 128.
 — Ammoniak 124.
 — Ammoniumcarbonat 129.
 — Barhumnitrat 130.
 — Benzol 124.
 — Bleiacetat 131.
 — Brom 127.
 — Bromwasser 127.
 — Chamäleonlösung 128.
 — Chlorammonium 128.
 — Chlorbarhum 130.
 — Diphenylamin 66.
 — Drehspäne 65.
 — Eisen 127.
 — Eisenvitriol 65, 132.
 — Ferrosulfat 65, 132.
 — Jod 132.
 — Jodkalium 133.
 — Kaliumbichromat 128.
 — Kaliumhydroxyd 125.
 — Kaliumnitrat 128.
 — Kaliumpermanganat 128.
 — Königswasser 125.
 — Kupfer 126.
 — Kupferblech 65.
 — Natriumhydroxyd 126.
 — Natriumcarbonat 128.
 — Natriumnitrat 128.
 — Natriumsulfid 126.
 — Natriumthiosulfat 134.
 — Oxalsäure 125.
 — Salpetersäure 125.
 — Schwefelkohlenstoff 124.
 — Schwefelsäure 125.
 — Schwefelwasserstoff 124.
 — schweflige Säure 125.
 — Zink 127.
 — Zinnchlorür 130.
 Reaktion der schwefligen Säure
 auf Stickoxyde 3.
 Regeln für den Kammerführer 75.
 — über Vorgänge in den Kammern
 51.
 — Zugregulierung 55.
 Regulierung der Luftströmung
 29, 53.

Regulierung der Luftströmung
 hinter den Kammern 54.
 Reichs Schwefelsäurebestimmungs-
 Apparat 202.
 Reinigung des Gay-Lussac-Turmes
 114.
 — — Glover-Turmes 32, 114.
 — der Kammern 113.
 — — Schwefelsäure 96.
 Retortenkofse 82.
 Rohmaterialien der schwefligen
 Säure, Erzeugung 11.
 Röstgase, Bestimmung des Sauer-
 stoffes 54.
 — Gehalt an schwefliger Säure 53.
 Röstofen von Cowen 17.
 Rückstand, fester, Bestimmung in
 der Salpetersäure 240.

5.

Salpeter, Analyse 235.
 — Bedarfsmenge 93.
 — Bestimmung im Bisulfat 243.
 — — des Jod 239.
 — — der schwefelsauren Salze
 239.
 — — des Unlöslichen 237.
 — — der Feuchtigkeit 237.
 — Mangel 70.
 — Umrechnung 92, 93.
 — Überschuß 67.
 — Verlust 94.
 — Verlustverhütung 78.
 — Verrechnung 91.
 Salpetersäure, Analyse 239.
 — Bestimmung im Bisulfat 243.
 — — des Chlorgehaltes 241.
 — — — Eisens 242.
 — — — festen Rückstandes 240.
 — — der salpetrigen Säure 241.
 — — des Säuregehaltes 239.
 — — der Schwefelsäure 240.
 — — — Untersalpetersäure 241.
 — Herstellung 235.
 — Nachweis 154.

- Salpetersäure, Reagens 125.
 — Reaktion 65.
 — Stärke 63.
 — Überschuß 71.
 — Verrechnung 91.
 — Verwendung 63.
 Salpeterschwefelsäure, Analyse 243.
 Salpetrige Säure, Bestimmung in der Abfallssäure 244.
 — — — — den Gasen 228.
 — — — — der Nitrose 230.
 — — — — — Salpetersäure 241.
 Sauerstoff, Bestimmung in den Ofengasen 207.
 — Menge in den Gasen 54.
 Säure, ablaufende, vom Glover-Turm 38.
 Säuregehalt, Bestimmung in der Salpetersäure 239.
 Säuremesser 49.
 Säureseicht, Höhe in den Kammern 73.
 Säuretisch 49.
 Säureverteiler 40.
 Schliech 18.
 — Verarbeitung 26.
 Schwefel 12.
 — Analyse 158.
 — Arsenbestimmung 165.
 — Bestimmung in den Abbränden 187.
 — — der Feuchtigkeit 158.
 — — in der Gasreinigungsmasse 160.
 — — mittels Schwefelkohlenstoff 158.
 — — des Selen 166.
 — — in der Zinkblende 195.
 — Betriebsezung der Ofen 24.
 — Gehalt in der Gasreinigungsmasse 17.
 — Ofen 12.
 — — Blairs 14.
 — — Leistungsfähigkeit 14.
 — Rückstandsbestimmung 158.
 Schwefel, Überführung in Schwefelsäure 160.
 — Verluste 94.
 — Wassermenge behufs Bildung von Monohydrat 58.
 Schwefelkies 12, 18.
 Schwefelkohlenstoff, Reagens 124.
 Schwefelsäure, Bestimmung in der Abfallssäure 243.
 — — in abgehenden Gasen 215.
 — — im Bisulfat 242.
 — — gewichtsanalytisch 161.
 — — maßanalytisch 160.
 — — in der Salpetersäure 240.
 — Bildung 4, 6.
 — — nach Berzelius 2.
 — — — Hurter 2.
 — — — Weber 2.
 — Fabrik, Betriebsergebnisse 89.
 — — chemische Kontrolle 119.
 — Konzentration 99.
 — — mittels Dampf 103.
 — — in Glasretorten 106.
 — — im Gußeisenapparat 105.
 — — mittels abgehenden Heizgasen 102.
 — — unter Luftleere 109.
 — — durch Oberfeuerung 100.
 — — im Platinapparat 107.
 — — durch Unterfeuerung 100.
 — — Vorsichtsmaßregeln 115.
 — Reagens 125.
 — Reinigung 95, 96, 97.
 — — von Stickoxydverbindungen 99.
 — Unglücksfälle 117.
 — Vorsichtsmaßregeln beim Begeben 117.
 Schwefelsäure Salze, Bestimmung im Salpeter 239.
 Schwefelwasserstoff, Arsenausfällung 97.
 — Herstellung 98.
 — Reagens 124.
 Schweflige Säure, Apparat zur Bestimmung 201.

Schweflige Säure, Bestimmung in
 den Ofengasen 200.
 — — Berechnung 205.
 — — Erzeugung 11.
 — — Gegenmittel 112.
 — — Gehalt in den Röstgasen
 53.
 — — Reagens 125.
 — — Reaktion auf Stickoxyde 3.
 — — Wirkung auf den Organismus 112.
 Schwerer Gang der Kammern 72.
 Seegers Zugmesser 220.
 Selen, Bestimmung im Schwefel
 166.
 Stickoxyde, Bestimmung in den
 Abfall Säuren 243.
 — — in den abgehenden Gasen
 218.
 — — — — Gasen 230.
 — — — — der Nitrose 231.
 — Entfernung aus der Schwefel-
 säure 99.
 — Gegenmittel 113.
 — Prüfung der Tropfsäuren 65.
 — Reaktion auf schweflige Säure 3.
 — Vergiftung 113.
 — Verluste 94.
 — Zufuhr 62.
 Stärke der Tropfsäure 64.
 Stärkelösung 157.
 Stückiesöfen 18.
 — Behandlung 19.
 — Betriebsführung 25.
 — Form 18.
 — Luftzuführung 20.
 — Neuaufstellung 18.
 Swans Zugmesser 225.
 System, Außerbetriebsführung 73.
 — Bildung der Schwefelsäure in
 den einzelnen Theilen 6.
 — Dampfeinführung 59.
 — Dampfregulierung 57.
 — Erklärung der Reaktionen in
 denselben 7.
 — Kurieren 75.

T.

Tagebuch, Führung 87.
 Temperatur in den Kammern 71.
 Theorie der Schwefelsäurebildung 1.
 — — — nach Hurter 2.
 Thermometer 50.
 Titrierapparat 122.
 Tropfsammler 49.
 Tropfsäure, Menge 60.
 — Reaktion 67.
 — — auf Stickoxyde 65.
 — Stärke 60, 64.
 Tropöolin 155.

U.

Unglücksfälle mit Schwefelsäure
 117.
 Unlösliches, Bestimmung im Sal-
 peter 237.
 Untersalpetersäure, Bestimmung in
 der Abfall säure 244.
 — — — — Salpetersäure 241.
 — Gehalt in der Nitrose 86.

V.

Vergiftung mit Stickoxydverbin-
 dungen 113.
 Verluste an Gasen 95.
 — — Salpeter 94.
 — — Schwefel 94.
 — — Stickoxyden 94.
 Volumetrische Normallösungen
 120, 121, 134.
 Vorgänge in den Kammern, Regeln
 51.
 Vorrichtung zum Probenehmen 66.

W.

Wärmeverluste 71.
 Wasser als Dampfer satz 10.
 — nötige Menge im Verhältnis
 zum verbrannten Schwefel 58.

Z.

- Zink, Reagens 127.
 Zinkblende 12.
 — Abbröstung 22.
 — Analyse 189.
 — Bestimmung des Arsens 199.
 — — — Bleies 199.
 — — — Kaltes 196.
 — — der Kohlen säure 199.
 — — — Magnesia 196.
 — — des Schwefels 195.
 Zinnchlorür, Herstellung 130.
 — Reagens 130.
 Zufuhr von Stickoxydverbindungen 62.

Zug 53.

- Regeln behufs Regulierung 55.
 — Regulierung hinter den Kammer 54.
 — Regulierungsvorrichtung 54.
 — schwacher 70.
 — starker 70.

Zugmesser 55, 220.

- von Dürr-Custodis 226.
 — — Fletcher 222.
 — — König 222.
 — — Seeger 220.
 — — Swan 225.

Zusammensetzung der Gase, günstige 52.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
 KRAKÓW

**Für Schwefelsäure-Fabrikanten
besonders wichtige Spezialapparate:**

Kugeltürme,

System Oskar Guttmann, London, als Zwischentürme zur Vermehrung der Produktion in Kammer-Systemen und als Gay-Lussacs anwendbar allen anderen Systemen bedeutend überlegen.

Erhaustoren,

zur Verhütung des Ausstoßens bei Sulfatöfen, zur Erreichung besserer Zugverhältnisse in Kammerstationen, zur Entlüftung von mit schädlichen Gasen erfüllten Räumen mit überraschendem Erfolge verwendbar.

Emulsseure

Pumpen

Montejeus

Elevatoren

Hebeapparate für Säuren, in tadellos arbeitender und ausprobiertor Konstruktion für jede Leistung und alle besonderen Verhältnisse.

Reservoirs, System Hoffmann-Krüger, eisenummantelt und mit Steinzeug ausgekleidet, bis 20.000 l Inhalt.

Transport- und Standgefäße jeder Größe.

Säbne in exaktester Ausführung und tadellosem Schliff.

Rohrleitungen, Schöpftöpfe, Krüge sowie alle anderen Artikel aus prima säure- und temperaturbeständigem Steinzeug empfiehlt

**Deutsche Steinzeugwarenfabrik
für Kanalisation und Chemische Industrie
Friedrichsfeld in Baden.**

H. H. Niefenführ

Installationsbureau für die chemische Industrie

Telephon: Amt Wilmersdorf 982 Berlin-Halensee, Joachim-Friedrichstr. 44,
Ecke Kurfürstendam

baut Schwefelsäureanlagen

nach dem modernen Kammerverfahren (Spezialsystem mit bisher höchst erreichter Ausnützung des Reaktionsraumes bei Garantie niedrigsten Salpeterverbrauches) und nach dem Kontaktverfahren; ferner für die Herstellung von absolut arsen- u. eisenfreier Kammer Säure aus Pyriten, Blenden und anderen Schwefelmetallen.

Rekonstruktion bestehender Anlagen zur Erzielung hoher Rentabilität derselben.

Arrangements für zwangsläufige Gasführung u. Wasserzerstäubung. Mechanische Röstöfen. Rationelle Konzentrationsanlagen, Apparate, Maschinen wie sämtliche Bedarfsartikel für den Bau von Schwefelsäureanlagen.

Spezialabmachungen für ständige Konsultation!

Die Mineralsäuren.

Mit einem Anhang

Der Chlorkalk und die Ammoniak-Verbindungen.

Darstellung der Fabrikation von schwefliger Säure, Schwefel-, Salzsalpeter-, Kohlen-, Bor-, Arsen-, Phosphor-, Blausäure, Chlorkalk und Ammoniaksalzen, deren Untersuchung und Anwendung.

Von

Dr. S. Pick,

Fabrikdirektor.

Mit 27 Abbildungen.

26 Bogen. Oktav. Geheftet. Preis 5 K 50 h = 5 M.
Gebunden 6 K 40 h. = 5 M. 80 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig

S. 98

S. 61

P
E
L
L. inw.



I-301587

373

Kdn. 524. 13. IX. 54

134.	Höfler, Bericht. d. Haupta...	2. 20	2. —
135.	H. Die Infügung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
136.	u. Hob d. Rautenstempel. 2. Aufl.	4. 4	4. —
137.	a. Das Wachs 2. Aufl.	2. 70	2. 50
138.	Bertrand, Arbeit und Herstellung...	3. 40	3. 25
139.	Boleyn, Die Appreturmittel 2. Aufl.	6. —	4. 50
140.	Baber, Die Fabrikation von Mann...	8. —	4. 50
141.	Arat und Cognac 2. Aufl.	8. —	4. 50
142.	Engelhardt, Seilen-Fabrikation...	1. Band, 2. Aufl.	6. 20
143.	Engelhardt, Seilenfabrik 2. B. 2. Aufl.	6. 60	6. —
144.	Mierzinski, Papier-Fabrik. 1. Band	6. 60	6. —
145.	Reiger, Die Filter f. Sand u. Weiz...	6. —	3. 25
146.	Reiger, Blech und Blechwaren	6. —	5. 40
147.	Mierzinski, Papier-Fabrik. 2. Band	4. 40	4. —
148.	Mierzinski, Papier-Fabr. 3. Band	3. 6	3. 25
149.	Krüger, Wasserglas u. Jndurien...	3. —	3. —
150.	Hubard, Verw. d. Filzfabr. 2. Aufl.	7. 0	3. —
151.	Weder, Holz-Fabrikation	8. —	4. 50
152.	Bergmann, Holz f. Met.-Ind. 2. Aufl.	4. 40	4. —
153.	Mierzinski, Die Gerb- und Frach...	3. 60	3. 15
154.	Wolfsan, Die Dampfbraterei	5. 20	5. —
155.	Engel, Bealt. Handb. f. Kochreze...	3. 60	3. 35
156.	Engelhardt, Handbuch der prakti...	6. 6	6. —
157.	Die Fabrikation künstlicher...	4. 40	4. —
158.	Wagner, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
159.	Reinmann, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
160.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
161.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
162.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —
163.	Reinmann, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
164.	Wagner, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
165.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
166.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
167.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —
168.	Reinmann, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
169.	Wagner, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
170.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
171.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
172.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —
173.	Reinmann, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
174.	Wagner, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
175.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
176.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
177.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —
178.	Reinmann, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
179.	Wagner, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
180.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
181.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
182.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —
183.	Reinmann, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
184.	Wagner, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
185.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
186.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
187.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —
188.	Reinmann, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
189.	Wagner, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
190.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
191.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
192.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —
193.	Reinmann, Die Färberei & Rossort	3. 70	3. —
194.	Wagner, Die Willen, das dioste...	4. 40	4. —
195.	Kremer, Die Fabrikation d. Silber...	3. 30	3. —
196.	Holler, Techn. d. Mabrung. 2. Aufl.	3. 30	3. —
197.	Kanger, Herstellung d. Holzleichen...	3. 30	3. —

217.	Baumwolle, Milch u. Molkerei-Prod.	6. 60	6. —
218.	Stiefel, Die Lichtendruck. Papierc...	3. 30	3. —
219.	Koller, Imprägnierungs-Technik	6. 60	6. —
220.	Andés, Gummi arabicum	3. 70	3. —
221.	Wiesner, Thomaschlacke	4. 40	4. —
222.	Andés, Feuerlöcher-, Geruchlos- u...	5. —	4. 50
223.	Andés, Papier-Spezialitäten	4. 40	4. —
224.	Feuerbad, Die Chan-Verbindungen	6. 60	6. —
225.	Andés, Vegetabilische Fette u. Oele	5. 50	5. —
226.	Koller, Die Kälte-Industrie	6. 60	6. —
227.	Wetich, Handbuch der Maß-Analyse	8. —	7. 20
228.	Andés, Animalische Fette und Oele	4. 40	4. —
229.	Mierzinski, Farben-Fabr. 1. Bd.	7. 5	7. 50
230.	Mierzinski, Farben-Fabr. 2. Bd.	7. 5	7. 50
231.	Wenger, Chemie und Technik im...	3. 70	3. —
232.	Andés, Die Verarbeitung d. Strohes	4. 40	4. —
233.	Koller, Die Zerk-Industrie	4. 40	4. —
234.	Andés, Der Eisenerz	5. 50	5. —
235.	Barck, Verwerth. v. thier. Cadavern	4. 40	4. —
236.	Sorbet, Färben u. Beizen v. Marmor	3. 30	3. —
237.	Stiefel, Die Dampfwaascherie	3. 60	3. 25
238.	Wetich, Die vegetab. Färbstoffe	4. 40	4. —
239.	Andés, Papiermaché, Papierwaren	7. 50	7. —
240.	Begel, Die de st. groß. Holzstöcker	4. 40	4. —
241.	Begel, Der Betrieb d. Filzfabrik.	6. 60	6. —
242.	Begel, Die Fabr. v. Stärkeuder	6. 60	6. —
243.	Cast-iani, Das Gasglühlicht	3. 30	3. —
244.	Begel, Di. Becht. v. Gl. f. Söckern	4. 40	4. —
245.	Barck, Städ. u. Fabr.-Abwässer	8. 80	8. —
246.	Baber, Der Destillateur	4. 40	4. —
247.	Bedr. tit. Der Gips	4. 40	4. —
248.	Banino-Seitter, Der Formaldehyd	2. 20	2. —
249.	Grimm-Fabrik, d. Feldspat-Bozsch	3. 30	3. —
250.	Walldheim, Serum-, Bacterientoxin...	6. 60	6. —
251.	Schamberger, Die keramische Bräns	4. 40	4. —
252.	Koller, Die Technik der Kosmetik	5. 50	5. —
253.	Vottler, Die antim. Färbstoffe	4. 40	4. —
254.	Verdop, Die organ. Farbstoffe	6. 60	6. —
255.	Andés, Blattmetalle, Bronzen etc.	5. 50	5. —
256.	Victor, Chancal- u. Langung von...	5. 0	5. —
257.	Wagner, Die Kunststeine	6. 60	6. —
258.	Weland, Der Aluminiumdruck	2. 20	2. —
259.	Frengel, Das Gas u. f. mod. Anwend.	4. 40	4. —
260.	Wag, Conservir. von Traubenmoß	3. 30	3. —
261.	Banino-Seitter, Die Batina	2. —	2. 80
262.	Doepfer, Das Str.-Bium der Chemie	1. 60	1. 50
263.	Feltene, F. f. Materialen und...	5. —	4. 50
264.	Wagner, Die Kunststeine	6. 60	6. —
265.	Weland, Der Aluminiumdruck	2. 20	2. —
266.	Frengel, Das Gas u. f. mod. Anwend.	4. 40	4. —
267.	Wag, Conservir. von Traubenmoß	3. 30	3. —
268.	Banino-Seitter, Die Batina	2. —	2. 80
269.	Doepfer, Das Str.-Bium der Chemie	1. 60	1. 50
270.	Feltene, F. f. Materialen und...	5. —	4. 50
271.	Wagner, Die Kunststeine	6. 60	6. —
272.	Weland, Der Aluminiumdruck	2. 20	2. —
273.	Frengel, Das Gas u. f. mod. Anwend.	4. 40	4. —
274.	Wag, Conservir. von Traubenmoß	3. 30	3. —
275.	Banino-Seitter, Die Batina	2. —	2. 80
276.	Doepfer, Das Str.-Bium der Chemie	1. 60	1. 50
277.	Feltene, F. f. Materialen und...	5. —	4. 50
278.	Wagner, Die Kunststeine	6. 60	6. —
279.	Weland, Der Aluminiumdruck	2. 20	2. —
280.	Frengel, Das Gas u. f. mod. Anwend.	4. 40	4. —
281.	Wag, Conservir. von Traubenmoß	3. 30	3. —
282.	Banino-Seitter, Die Batina	2. —	2. 80
283.	Doepfer, Das Str.-Bium der Chemie	1. 60	1. 50
284.	Feltene, F. f. Materialen und...	5. —	4. 50
285.	Wagner, Die Kunststeine	6. 60	6. —
286.	Weland, Der Aluminiumdruck	2. 20	2. —
287.	Frengel, Das Gas u. f. mod. Anwend.	4. 40	4. —
288.	Wag, Conservir. von Traubenmoß	3. 30	3. —
289.	Banino-Seitter, Die Batina	2. —	2. 80
290.	Doepfer, Das Str.-Bium der Chemie	1. 60	1. 50
291.	Feltene, F. f. Materialen und...	5. —	4. 50
292.	Wagner, Die Kunststeine	6. 60	6. —
293.	Weland, Der Aluminiumdruck	2. 20	2. —
294.	Frengel, Das Gas u. f. mod. Anwend.	4. 40	4. —
295.	Wag, Conservir. von Traubenmoß	3. 30	3. —
296.	Banino-Seitter, Die Batina	2. —	2. 80
297.	Doepfer, Das Str.-Bium der Chemie	1. 60	1. 50
298.	Feltene, F. f. Materialen und...	5. —	4. 50
299.	Wagner, Die Kunststeine	6. 60	6. —
300.	Weland, Der Aluminiumdruck	2. 20	2. —

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000295950

Ausführliche Prospekte gratis.

Mit vielen Illustrationen. Jeder Band einzeln zu haben. Je vier angegebenen Preise der für gebundene Exemplare. Gebunden pro Band 90 h = 80 Pf. Zuschlag für den Einb.

Nr.	K	M.	56.	K
1.	Mater, Die Ausbeute, Secte aus Silberne 4. Aufl.	2.40	2.25	
2.	Sidber-Schmelze, Spieltus- und Berghefe-Fabrikation 4. Aufl.	3.30	3.00	
3.	Gaber, Die Vauveur-Fabrik 7. Aufl.	5.00	4.50	
4.	Reiniger, Wärmere-Fabr. 4. N.	4.00	3.50	
5.	Wittner, Die Seilen-Fabrik 5. Aufl.	3.30	3.00	
6.	Hiltinger, Die Bierbrennerei 2. Aufl.	6.60	6.00	
7.	Freitag, Die Handwaaren-Fabrikation 2. Aufl.	2.71	2.50	
8.	Veil, Die Beleuchtungs-Hose 2. Aufl.	2.31	2.00	
9.	Andres, Die Fabrik der Nade 2. Aufl.	3.30	3.00	
10.	Beich, Essig-Fabrikation 4. Aufl.	3.30	3.00	
11.	Fischenbacher, Feuerwerkerei 3. Aufl.	4.41	4.00	
12.	Kauser, Meeresschwamm und Bernsteinwaaren-Fabrikation	2.90	2.00	
13.	Reiniger, Die Säure-Fabrik 2. Aufl.	3.30	3.00	
14.	Reiniger, Die Photographie 9. Aufl.	8.00	7.20	
15.	Dawidowski, Die Leim- u. Gellatine-Fabrikation 3. Aufl.	3.30	3.00	
16.	Heinwald, Die Stärke-Fabrik 3. Aufl.	3.30	3.00	
17.	Rehner, Die Leinen-Fabrik 5. Aufl.	3.30	3.00	
18.	Rehner, Färbung der Schmirnittel 5. Aufl.	2.40	2.25	
19.	Wiene, Die Lohgerberei 2. Aufl.	8.00	7.20	
20.	Wiene, Die Weisgerberei 2. Aufl.	5.50	5.00	
21.	Joelès-Fäulter's Chemische Verarbeitung der Schafwolle 2. Aufl.	5.50	5.00	
22.	Jüdnick, Das Gelatingebiet des Reichthums 4. Aufl.	4.40	4.00	
23.	Rehner, Die Färbung der Conserven und Canditen 3. Aufl.	5.00	4.50	
24.	Rehner, Färbung d. Surogatscaffees und des Tafelcaffees 3. Aufl.	2.20	2.00	
25.	Rehner, Rette u. Klebemittel 6. Aufl.	2.30	1.80	
26.	Freidberg, Fabrik der Knochen-ohle	3.00	2.80	
27.	Wag, Die Verwertung der Weinsäure 3. Aufl.	2.70	2.50	
28.	Wag, Die Alkalien 2. Aufl.	5.00	4.50	
29.	Wüller, Chromoxyd-Fabrik 2. Aufl.	3.30	3.00	
30.	Joelès, Handb. d. Bleichkunst 2. Aufl.	5.50	5.00	
31.	Yang, Die Färbung von Kunst- und Sporbutter 3. Aufl.	2.00	1.80	
32.	Wag, Die Hefe-Fabrikat 3. Aufl.	2.20	1.80	
33.	Beich, Färbung der Mineral- und Lackfarben 2. Aufl.	8.40	7.80	
34.	Wag, Die Kunst Düngemittel 3. Aufl.	3.40	3.25	
35.	Rehner, Die Nitroglycerin 3. Aufl.	3.30	3.00	
36.	Capann-Karlowa, Medicinische Specialitäten 3. Aufl.	3.30	3.25	
37.	Komen, Colorie der Baumwolle	4.40	4.00	
38.	Wag, Die Galvanoplastik 4. Aufl.	4.40	4.00	
39.	Wag, Die Weinbereitung 4. Aufl.	4.40	4.00	
40.	Therius, Technische Verarbeitung des Steintobackens 2. Aufl.	2.70	2.50	
41.	Beich, Fabrik d. trocknen 2. Aufl.	3.30	3.00	
42.	Detenaf, Die Desinfectionsmittel	2.20	2.00	
43.	Jüdnick, Die Heliographie 2. Aufl.	8.00	7.40	
44.	Beich, Die Fabr. d. Anilin arbstoffe	7.20	6.50	
45.	Capann-Karlowa, Chemisch-technische Specialitäten 4. Aufl.	2.70	2.50	
46.	Joelès, Woll- und Seidenweberei	7.20	6.50	
47.	H. v. Hegner, Die Färbung des Silberwunders	3.30	3.00	
48.	Wimmermann, Farbentzeiler 2. Aufl.	2.40	2.15	
49.	Wienbuth, Anleitung zum Formen und Gießen 4. Aufl.	2.90	2.00	
50.	H. v. Hegner, Die Bereitung der Schaumweine 2. Aufl.	5.50	5.00	
51.	Wag, Kalt- und Luftwörter	3.30	3.00	
52.	Rehner, Die Leigeringer 2. Aufl.	8.50	8.00	
53.	Capann-Karlowa, Aufl. Lebensmittel 2. Aufl.	2.20	2.00	
54.	Krüger, Die Photokeramie 2. Aufl.	2.70	2.50	
55.	Therius, Die Farbe 2. Aufl.	3.50	3.25	
56.	Wag, Die Mineralkäulen	5.50	5.00	
57.	Hitter, Wasser und Eis	4.40	4.00	
58.	Wag, Hydrantischer Kalk und Portland-Cement 2. Aufl.	5.00	4.50	
59.	Wüller, Die Glasgarei 3. Aufl.	1.30	1.00	
60.	Rehner, D. explosiv. Stoffe 3. Aufl.	5.50	5.00	
61.	Koller, Die Verwertung von Abfallstoffen 2. Aufl.	4.40	4.00	
62.	Doffer, Rautsch u. Guttap 2. Aufl.	3.80	3.25	
63.	Joelès, Kunst- u. heimwäckererei 3. Aufl.	2.00	1.80	
64.	Wag, Grundstoffe der Chemie	8.80	8.00	
65.	Handau, Fabrikat. d. Emaille 3. Aufl.	3.30	3.00	
66.	Berner, Die Glasfabrikation 2. Aufl.	5.00	4.50	
67.	Therius, Das Holz und seine Derivationsprodukte 2. Aufl.	8.00	7.50	
68.	Boed, Die Marmorverwandt 2. Aufl.	2.00	1.80	
69.	Frühling, Fabrik. des Wachstuchs	2.70	2.50	
70.	Böckmann, Das Cellulose 2. Aufl.	2.00	1.80	
71.	Frühling, Das Ultramarin	2.00	1.80	
72.	Barqmann, Bercol. n. Cedro 2. Aufl.	3.60	3.25	
73.	Schlosser, Das Nöhen 2. Aufl.	3.30	3.00	
74.	Wüller, Die Gasbeleuchtung	2.20	2.00	
75.	Wag, Unter. der gewöhnl. Stoffe	6.00	5.50	
76.	Rehner, Das Verjüngen 4. Aufl.	3.30	3.00	
77.	Sutera & Schiller, Chemie der Silberfärbung	3.30	3.25	
78.	Reim, Die Mineralmalererei	2.00	1.80	
79.	Saldau, Schokolade-Fabrikation	3.40	3.25	
80.	Jünnemann, Briquette-Fabr. 2. Aufl.	5.50	5.00	
81.	Jading, Darstellung des Glases	3.40	3.25	
82.	Reim, Die Lederfärberei 2. Aufl.	3.30	3.00	
83.	Rehner, Die Fetten, Oele 2. Aufl.	3.30	3.00	
84.	Wag, Die monstren Geste. 2. Aufl.	2.30	2.00	
85.	Wagner, Gold, Silber u. Blei 2. Aufl.	3.60	3.25	
86.	Doratus, Fabrik. d. Netze 2. Aufl.	3.30	3.25	
87.	Andres, Die technische Vollendungsarbeiten der Holzindustrie 4. Aufl.	2.70	2.50	
88.	Andres, Die Färbung der Albumin und Eiercurver 2. Aufl.	2.40	2.25	
89.	Reim, Die Feuchthg. der Wohngeb. 2. Aufl.	2.70	2.50	
90.	Wüller, Die Verzierung der Gläser durch den Sandstrahl	2.70	2.50	
91.	Jünnemann, Fabrikation d. Klebens	2.70	2.50	
92.	Rehner, Die Tapete	4.70	4.00	
93.	Hermann, Die Glas-, Porzellan- und Emailmalererei 2. Aufl.	4.40	4.00	
94.	Beich, Die Conservierungsmittel	2.70	2.50	
95.	Urbanitzky, Geste. Behälter 2. Aufl.	4.40	4.00	
96.	Wüller, Begehre, Amalgame und Backpulver 2. Aufl.	2.40	2.00	
97.	Jading, Der praktische Eisen- und Stahlfabrikation	6.60	6.00	
98.	Wipflinger, Die Keramik 2. Aufl.	5.00	4.50	
99.	Koppe, Das Glycerin	2.70	2.50	
100.	Kosel, Handb. d. Chemierg. 2. Aufl.	3.60	3.25	
101.	Rehner, Die Imitationen 2. Aufl.	3.00	2.75	
102.	Andres, Die Fabrik. der Local-Feuertöpf- u. Spielzeug 2. Aufl.	6.00	5.40	
103.	Jading, Kupfer und Messing	3.30	3.00	
104.	Reid, D. Ver. d. Brennerer-Kunststoffe	1.60	1.50	
105.	Beich, Verwertung des Holzes auf chemischem Wege 2. Aufl.	5.00	4.50	
106.	Rehner, Die Fabrik. der Dachpappe 2. Aufl.	3.60	3.25	
107.	Rehner, Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthsch. Stoffe	3.60	3.25	
108.	Saubert, Lichtpausverf. 2. Aufl.	1.60	1.50	
109.	Wichter, Holz, Gummi und Blei	2.60	2.25	
110.	Freidberg, Verwerth. der Knochen auf chem. Wege 2. Aufl.	4.40	4.00	
111.	Dehne, Die Färbung d. wichtigsten Antimon-Präp. etc.	2.20	2.00	
112.	Krüger, Photographie der Neuzeit	4.40	4.00	
113.	Jading, Draht und Drahtwaaren	7.20	6.50	
114.	Wittner, Fabrik. der Toiletteleife	4.40	4.00	
115.	Andres, Handb. für Aufsteher und Lackier 2. Aufl.	3.60	3.25	
116.	Hödl, Anwendung der Färbefarben	2.70	2.50	
117.	Andres, Verarbeitung d. Hornes etc.	3.30	3.00	
118.	Wüller, Die Kackstiel- und Getreidebrennerei	6.00	5.40	
119.	Jüdnick, Die Reproductions-Photographie 2. Aufl.	3.60	3.25	
120.	Wag, Die Weizen	2.30	2.00	
121.	Wierstahl, Die Fabr. d. Aluminium	2.20	2.00	
122.	Wag, Die Technik der Reproduktion v. Mikroskoparten u. Präpar.	6.00	5.40	
123.	Rehner, Die Rohlfäure	4.40	4.00	
124.	Andres, Die Färbung der Siegel- und Glasfenster	3.30	3.00	
125.	Dertel, Feinwaaren-Fabrikation	2.70	2.50	
126.	Dagen, Praktische Anleitung zur Schmelzmalererei 2. Aufl.	2.00	1.80	
127.	Therius, Die Metalle u. Metallenverarbeitung	6.00	5.40	
128.	Wag, Die Schmelz-, Vork- und Abzugmittel 2. Aufl.	5.00	4.50	

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301587

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000295950