

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Zweites Kapitel. Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation

2. Haben wir die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu beschreiben, welche stets in den sogenannten Bleikammern vorgenommen wird, und dabei auch die Einführung der Salpetersäure, des Dampfes *rc.*, sowie die Wiedergewinnung der durch den Zug fortgeführten Salpetergase zu beschreiben;

3. ist die Reinigung,

4. die Concentration der Schwefelsäure zu beschreiben, und es schließt sich

5. die Verwerthung der bei der Fabrication namentlich aus Schwefelmetallen fallenden Nebenproducte an. Allen diesen Capiteln aber werden wir eine Besprechung der Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation voranschicken.

Zweites Capitel.

Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrikation.

1. S c h w e f e l.

Der Schwefel, welcher ja in der Natur im gediegenen Zustande gefunden wird, ist dem Menschengeschlechte seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen. Er wird sowohl in der Bibel, wie in den homerischen Gedichten öfters erwähnt. Die Römer erhielten ihn augenscheinlich schon in derselben Weise, wie dies jetzt geschieht, durch Aus schm elzen aus dem mergeligen oder anderen Rohgestein. Die Alten verwendeten ihn hauptsächlich zum Räuchern, sowohl zu Zwecken der Desinfection als für religiöse Gebräuche (man denke an die wohlbekannte Stelle in der Odyssee, wo Odysseus sein Haus nach der Tödtung der Freier reinigt); außerdem auch zu vielen anderen Zwecken, zu denen er noch heute verwendet wird, wie zur Reinigung von Weinsäffern, zur Zerstörung von Pilzwucherungen in Weinbergen und Obstgärten, zu Pflastern gegen Hautkrankheiten, zum Anzünden von Feuern und zur Zubereitung von Fackeln, zum Ritten von Glas, zum Bleichen und zur Nielloarbeit auf Metallen ¹⁾.

Bekanntlich wird der Schwefel heute außer zu diesen auch noch zu vielen anderen Zwecken benutzt, aber wir haben es hier nur mit seiner Verwendung in der Fabrication von Schwefelsäure zu thun.

¹⁾ Ich verdanke diese geschichtlichen Notizen einer Abhandlung von Prof. G. Blümner in der „Festschrift zur Begrüßung der Philologenversammlung“, Zürich 1887, S. 23 ff.

Für diese ist der freie Schwefel zweifelsohne der bequemste Rohstoff, und lange Zeit hindurch ist alle Schwefelsäure des Handels ausschließlich daraus dargestellt worden. Diese Sachlage hat sich jedoch schon längst geändert, und wird kaum je wieder zurückkehren, da ein billigeres Ausgangsmaterial, als es der gediegene Schwefel je bieten kann, in dem Schwefelkies (Pyrit), und namentlich in den einige Procent Kupfer enthaltenden Arten desselben vorhanden ist. Trotzdem ist Rohschwefel noch immer in Amerika das vorwiegend zur Schwefelsäurefabrikation gebrauchte Material, wenn auch kaum anzunehmen ist, daß dieser Zustand anhaltend sein wird; aber auch in England wird eine nicht unbedeutende Menge Schwefel für diesen Zweck verwendet, während in den anderen europäischen Ländern dies sehr wenig mehr der Fall ist.

Eine nicht ganz unbeträchtliche Menge Schwefel wird auch zur Darstellung von schwefliger Säure verwendet, besonders zum Zwecke der Erzeugung von schwefligsaurem Kalk für die Papierfabrikation.

Eigenschaften des Schwefels.

Das Atomgewicht des Schwefels ist 32,06 (Sauerstoff gleich 16); sein specif. Gew. gleich 2,07. Er ist sehr spröde; Härte 1,5 bis 2,5 der mineralogischen Scala. Durchscheinend an den Kanten, hellgelb, bei erhöhter Temperatur dunkler werdend, bei -50° fast farblos. Geruch und Geschmack sehr unbedeutend. Leitet Electricität nicht, sondern wird durch Reiben selbst elektrisch; daher ist er schwer zu pulvern, weil das Pulver an dem Mörser und Stößel anhaftet.

Schwefel schmilzt bei $111,5^{\circ}$ und bildet eine dünne, hellgelbe Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen, von 150° an, dunkler und dickflüssiger wird; bei 250 bis 260° ist sie fast schwarz und so zähe, daß sie beim Umkehren des Gefäßes nicht ausläuft; bei noch höherer Temperatur (330 bis 340°) bleibt sie dunkelfarbig, wird aber wieder dünnflüssiger und bei 448° (nach Regnault; Hittorf u. A. setzen den Siedepunkt bei 760 mm Druck gleich 440°) geräth sie ins Kochen, unter Bildung eines braunrothen Dampfes, sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur (die Schwärzung des Silbers deutet auf eine gewisse Flüchtigkeit des Schwefels schon bei gewöhnlicher Temperatur hin, wenn dies nicht auf Bildung von Schwefelwasserstoff zurückzuführen ist).

Der Schwefel kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor. Der gediegen in der Natur angetroffene Schwefel kommt oft in rhombischen Krystallen vor, meist in zugespitzten Rhombenocäedern von den oben angeführten physikalischen Eigenschaften; diese α -Modification erhält man auch durch Krystallisation des Schwefels aus seiner Lösung in Schwefelwasserstoff. Die β -Modification erhält man durch langsame Abkühlung von geschmolzenem Schwefel und Abgießen des flüssig gebliebenen Antheiles, wenn ein anderer erstarrt ist; sie besteht aus langen, dünnen, schiefen, rhombischen Säulen des monoklinrhombischen Systems, von braungelber Farbe, durchsichtig, specif. Gew. 1,96. Diese Modification geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die α -Modification über, vollständig nach einigen Tagen, plötzlich bei Erschütterung, Kratzen u. dergl.

Die Farbe wird dann hellgelb und die Krystalle verlieren ihre Durchsichtigkeit, bleiben aber Pseudomorphosen des β -Schwefels. Der Stangenschwefel besteht im frischen Zustande aus β -Schwefel, nach einiger Zeit aus α -Schwefel. Wenn Schwefel bis zur Zähflüssigkeit erhitzt und dann in sehr kaltes Wasser ausgegossen wird, so bildet sich die γ -Modification, nämlich amorpher, weicher, zäher, rothbrauner Schwefel vom specif. Gew. 1,957. Auch dieser geht allmählig in α -Schwefel über, vollständig erst nach einiger Zeit, und sehr langsam, wenn kleine Mengen von harzigen Substanzen, Iod u. a. m. damit gemischt sind. In den „Schwefelblumen“ ist die γ -Modification zum Theil vorhanden. Uebrigens giebt es noch eine ganze Zahl von Unterarten dieser Modification (vergl. den Artikel „Schwefel“ im „Neuen Handwörterbuch der Chemie“ von Fehling und Hell, hervührend vom Verfasser. Seitdem hat Engel eine neue krystallisirte Modification des Schwefels (Compt. rend. 1891, p. 866), sowie auch eine in Wasser lösliche Modification erhalten).

An der Luft auf 250° ¹⁾ erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit violettblauer Farbe, unter Bildung von Schwefeldioxyd, SO_2 (mit ein wenig Trioxyd, SO_3 , vergl. fünftes Capitel). Hierbei giebt 1 g Schwefel 2221 Wärme-einheiten aus. Genauere Angaben sind die von Thomsen (Ber. 1880, S. 959), wonach die Verbrennungswärme der verschiedenen Modificationen des Schwefels in Atomcalorien (1 Atomcalorie bei Schwefel ist gleich 32 Grammc calorien) beträgt:



Daher muß die Umwandlung von 32 Gewthln. monoklinischen in rhombischen Schwefel von der Entwicklung von 640 W.-E. begleitet sein. Dagegen giebt Berthelot (Compt. rend. 90, 1449) die Verbrennungswärme des octaëdrischen Schwefels gleich 69 260 Atomcalorien oder 2164 Grammc calorien an.

Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel in unbedeutendem Grade bei 120° , sehr merklich bei 200° . Beim Kochen von Schwefel und Wasser wird H_2S ausgegeben und Schwefelsäure findet sich im Rückstande (Croß und Higgin, Journ. Chem. Soc. 35, 249; Colson, Bull. soc. chim. [2] 34, 66; Böhm, Jahresber. 1883, S. 225).

Schwefel ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Glycerin, etwas mehr in flüchtigen Oelen, leicht löslich (mit Ausnahme der γ -Modification) in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Der raffinirte Schwefel des Handels ist im Zustande von Stangen- oder Blockschwefel oft fast chemisch rein. „Schwefelblumen“ (Schwefelblüthe) enthalten dagegen etwas schweflige Säure, theilweise auch Schwefelsäure, welche sie trotz anbauernenden Waschens hartnäckig festhalten. Gerade dieser Eigenschaft verdanken sie ihre größere Wirksamkeit gegen die Traubenkrankheit (oïdium) und sonst. D. Rößler (Arch. d. Pharm. 1887, S. 845) giebt an, daß Stangenschwefel so gut wie frei von irgend welcher Säure ist. Schwefelblüthe dagegen enthält in 100 g bis 3,14 ccm SO_2 , welche zum Theil in Schwefelsäure über-

1) Vergl. J. N. Hill, Chem. News 1890, 61, 126.

gegangen sein kann. Unterschweflige Säure findet sich in Schwefelblüthe nicht, wohl aber bis zu 0,15 Proc. in Schwefelmilch.

Vorkommen des Schwefels in der Natur.

Schwefel kommt in der Natur in großen Mengen vor, sowohl im gediegenen Zustande als auch in Verbindungen mit anderen Körpern, als Schwefelmetalle und Sulfate. Abgänge von freiem Schwefel bilden sich noch zur Jetztzeit, namentlich in vulcanischen Ländern durch die Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Daubrée (Compt. rend. 92, 101) bemerkte eine Neubildung von Schwefel im Untergrunde von Paris durch die Wirkung organischer Substanzen auf Sulfate; dieselbe Bildung ist oft bei Mineralquellen beobachtet worden, wo sie im Besonderen der Einwirkung gewisser Algen, wie *Beggiatoa*, *Oscillaria* und *Ulothrix*, zugeschrieben wird (ebenda. 93, 846 und 1363).

Viel wichtiger sind aber die in früheren geologischen Epochen entstandenen Schwefellager, deren bedeutendste sich in Sicilien (in der Kreide) und nächst dem in der Romagna und anderen Theilen Italiens finden. Die sicilianische Schwefelgewinnung ist ausführlich beschrieben in Schwarzenberg's Technologie der unorganischen chemischen Producte, 1865, S. 3 bis 33 und in Stohmann-Kerl's Chemie (3. Aufl., 6, 26 ff.).

Ein sehr eingehender Bericht über die Schwefelindustrie Siciliens, nach einem amtlichen Berichte des Bergingenieurs Parodi, ist von Angelo Barbaglia in dem Hofmann'schen amtlichen Wiener Ausstellungsbericht (I, S. 144 ff.) gegeben worden; es sind dort auch die neueren Oefen zur Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzen beschrieben, welche freilich meist verlassen worden sind, ebenso wie die Extraction des Schwefels vermittelst Schwefelkohlenstoffs; nur der Apparat von Thomas zum Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf (wesentlich gegründet auf den Schaffner'schen, bei der Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen zu beschreibenden Apparat) ist von, auch nicht allgemeinem, Erfolge begleitet gewesen. Nach A. Bauer's officiellen (österreich.) Ausstellungsberichte, Gruppe III, Section I, S. 2, wäre Gritti derjenige, welcher diesen Apparat in Sicilien eingeführt hätte. Der Gritti'sche Apparat, welchen Barbaglia nicht erwähnt, soll die Mängel aller früheren Apparate beseitigt haben. Jedenfalls erhält man mit dem Dampfapparat ein viel höheres Ausbringen als mit dem Calcarone, z. B. aus 22 procentigem Erze mit Dampf 21 Schwefel, im Calcarone nur 15 Schwefel; dem gegenüber stehen die Kosten für Brennmaterial und die höheren Anlage- und Unterhaltungskosten der Dampfapparate. Nach Parodi (bei Schiff, Ver. d. Berl. chem. Gesellsch. 1874, S. 358) soll der disponible Schwefelvorrath Siciliens noch circa 10 Millionen Tonnen betragen, also voraussichtlich mit der Mitte des nächsten Jahrhunderts sein Ende erreichen. Andere Berechnungen geben mehr als das Doppelte.

Von neueren Beschreibungen seien erwähnt diejenigen in der Chemikerzeitung von 1882, S. 1389, 1405, 1421, der Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 56 und dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 118.

Neuere Apparate zum Auszuschmelzen des Schwefels sind construirt worden z. B. von De la Tour de Breuil (Compt. rend. 93, 456; vergl. auch C. Vincent, Bull. soc. chim. 40, 528), welcher eine 66procentige Chlorkalkiumlösung anwendet. R. Walter beschrieb einen Apparat zur continuirlichen Auszuschmelzung von Schwefel durch Verbrennung eines Theiles des Schwefels, wobei das entstehende Schwefeldioxyd in Bleikammern zur Schwefelsäuregewinnung benutzt wird (Chem. Ztg. 1886, S. 1199).

J. Dickert (amerikanisches Patent Nr. 298 734 und 301 222) beschreibt einen Apparat zum Auszuschmelzen von Schwefel, bestehend aus einer doppelwandigen Pfanne, verbunden durch eine durchlöchernte Scheidewand mit einer ähnlichen, aber umgekehrten doppelwandigen Pfanne, wobei Dampf in den Zwischenraum zwischen den Wänden eingeleitet wird.

A. S. Malcolmson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 313) giebt folgende Statistik über die Ausfuhr von Rohschwefel aus Sicilien (in Tons zu 1016 kg):

Ausgeführt nach	1883	1884	1885	1886	1887	1888
Vereinigte Staaten . . .	96 629	94 929	99 378	98 590	89 419	128 265
Frankreich	63 602	65 098	58 264	54 280	56 222	52 083
Italien	66 810	56 292	49 415	48 658	48 997	47 664
Großbritannien	41 788	40 760	33 402	30 236	30 007	35 634
Griechenland	10 494	7 033	13 664	19 697	18 370	5 809
Portugal	15 298	11 018	17 760	30 943	16 587	15 851
Rußland	10 413	12 831	13 420	10 570	13 441	22 043
Deutschland	7 232	6 622	6 103	8 698	9 700	12 402
Oesterreich	4 915	6 037	5 965	5 800	6 702	8 942
Türkei	3 043	1 285	3 077	4 598	6 238	1 457
Spanien	5 242	3 920	2 243	5 890	5 873	3 433
Belgien	7 660	6 793	9 516	6 580	5 318	6 951
Holland	1 256	696	1 237	2 999	1 747	2 793
Schweden	1 010	744	328	1 916	1 169	3 004
Südamerika	—	—	—	—	710	95
Australien	—	—	—	—	600	885
Dänemark	—	—	810	—	202	464
Insgesammt . .	335 392	314 058	314 582	329 446	311 302	347 775

Im Jahre 1889 wurden von Sicilien ausgeführt:

Nach England	37 633 Tons
„ Frankreich	68 632 „
„ Italien	44 317 „
„ Amerika	111 838 „
„ anderen Ländern	99 592 „

Zusammen . . . 362 012 Tons.

Im Jahre 1886 belief sich die Erzeugung von Schwefel in Sicilien auf 410 000 Tons, in 630 Gruben mit einer Belegschaft von 52 000 Menschen.

Die Einfuhr nach Deutschland, einschließlich des raffinirten Schwefels, belief sich 1888 auf 16 674 Tons, 1889 auf 18 943 Tons.

Der Durchschnittspreis in Sicilien selbst war 1881 115 Lire, 1882 105 Lire, 1887 69 Lire (gleich Francs) pro Ton.

Norditalien, besonders die Romagna, lieferte früher sehr viel Schwefel, aber viele der Lager sind schon erschöpft und die Production ist langsam zurückgegangen (23 274 Tons im Jahre 1886, 21 663 Tons im Jahre 1887; Einzelheiten in Chem. Zeitschr. 12, 1659). Die ganze dort gewonnene Menge wird im Inlande zum Schwefeln der Weinreben verwendet.

Auf den Liparischen Inseln und bei Neapel findet sich selenhaltiger Schwefel, jedoch nur in kleinen Mengen.

An vielen anderen Orten der Erde sind Schwefellager aufgefunden worden, welche zuweilen für sehr wichtig erklärt worden sind; aber bisher hat keine einzige der neuen Schwefelgruben eine merkbare Einwirkung auf den Schwefelhandel gehabt, in welchem Italien noch immer fast ein Monopol hat.

Die wichtigeren Schwefelvorkommen sind folgende:

In Galizien besteht eine alte Schwefelgrube zu Swošcovicze bei Krakau, welche einige Jahre lang mit großem Eifer ausgebeutet wurde; der Schwefel wurde daselbst zeitweilig nach dem Vorschlage von Cl. Winkler aus dem mergeligen Erze durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, später durch Schmelzen mit gespanntem Wasserdampf. Dieses Lager ist aber so gut wie erschöpft. (Vergl. Wagner's Jahresber. 1878, S. 333; 1879, S. 272; Fischer's Jahresber. 1885, S. 204.)

Nicht weit von da finden sich Lager von Schwefelmergel zu Pšchow und Kokošütz bei Ratibor (Oberschlesien), bis zu 6 m mächtig (Chem. Ind. 2, 136; genauere Beschreibung, mit Angabe der verschiedenen Gewinnungsverfahren, in Fischer's Jahresber. 1882, S. 233).

Im Staßfurter Salzlager sind erhebliche Mengen von Schwefel aufgefunden worden (Pfeiffer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Ref. 1890, S. 192).

Rußland besitzt verschiedene Schwefelvorkommen. Gluschkow fand im astrachanischen Gouvernement, am östlichen Ufer des Salzsees von Baskuntschak, ein Lager, bestehend aus einer Mischung von sandigem Gestein mit 30 bis 35 Proc. reinem Schwefel (Fischer's Jahresber. 1884, S. 264). In Westsibirien sollen Schwefellager vorhanden sein. Im Weichselbezirk wird ein solches zu Gzarki ausgebeutet, welches 1883 60 000 Pud ergab. In der Sandsteppe von Karakum sind viele kegelförmige Hügel gefunden worden, bestehend aus schwefeligem Gestein von 50 Proc. Gehalt (Chem. Zeitung 1884, S. 478). Baron Heyting hat im Grodnobezirk, im nördlichen Kaukasus, Schwefel gefunden (ebendas. 1887, S. 1620).

Spanien besitzt Schwefelgruben in Andalusien; der dort gewonnene Schwefel wird zu Almeria raffinirt.

Island besitzt große Schwefellager, angeblich noch bedeutender als die sicilianiſchen. Dasjenige zu Guldbringe Syssel, im Südwesten des Landes, soll vor einiger Zeit mit Vortheil ausgebeutet worden sein.

Schwefel wird gefunden bei Mossul in Mesopotamien; in Nordafrika bei Kairo und in Tunis. Zu Djemshah und Rangah am Rothen Meere soll die Compagnie sonfrrière 300 Tons monatlich erhalten.

Mac Ivor beschreibt eine kleine Insel bei Neuseeland, augenscheinlich den Krater eines großen unterseeischen Vulcans, mit großen Schwefellagern; dieselbe wird vermuthlich bald im Meere verschwunden sein (Chem. News 36, 251).

Japan besitzt große Schätze von Schwefel; doch hat die Schwierigkeit der Fabrikation und Verschiffung bisher eine größere Ausdehnung dieser Industrie verhindert. Zur Zeit (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 234) wird nur an einem Orte Schwefel in größerem Maßstabe gewonnen, nämlich zu Atofanobori bei Kuschiro, im Südosten der Insel, auf welcher der Hafen Hakodate liegt. Die dortige Grube besteht aus einem Lager von 50 procentigem Erz, im Krater und an den Abhängen eines erloschenen Vulcans. Die gewinnbare Menge von Schwefelerz soll nach den niedrigsten Schätzungen eine Million Tons, nach Anderen das Fünffache betragen. Die jetzige Production von Schwefel ist etwa 9000 Tons im Jahre; der Schwefel kostet zu Kuschiro etwa 31 Mk., zu Hakodate schon 44 Mk., was zu theuer ist. Er wird fast ganz nach San Francisco verschifft; die ausgeführte Menge betrug:

1885 . . .	1541 Tons	1887 . . .	7096 Tons
1886 . . .	4972 „	1888 . . .	3609 „

Außer dem gewöhnlichen Schwefel kommt in Japan auch eine orangerothte Abart vor, mit 0,17 Proc. Tellur, 0,06 Proc. Selen, 0,01 Proc. Arsen, Spuren von Molybdän und erdigen Substanzen (Divers und Schmidzu, Chem. News 1883, Nr. 1256).

In den Vereinigten Staaten hat sich Schwefel an vielen Orten vorgefunden (Einzelheiten in den Mineral Resources of the United States für 1885, 1886, 1887). Wichtigste Fundorte: Cove Creek, Millard County, South Utah; Rabbit Hole Springs, Humboldt County, Nevada; bei Lake Charles, Louisiana; in Wyoming und anderweitig in den Rocky Mountains, in Texas, Californien u. s. f. Die meisten dieser Vorkommen werden nicht ausgebeutet, theils wegen zu geringer Bedeutung, theils wegen Transportschwierigkeiten. Die Rabbit-Holegrube ist hin und wieder, aber nie in großem Maßstabe ausgebeutet worden. Am wichtigsten ist noch die Cove-Creekgrube, für deren Ausbeutung eine Gesellschaft mit einem Capital von zwei Millionen Dollars gegründet wurde, die aber nur 2000 Tons Schwefel im Jahre 1886 und 2700 Tons im Jahre 1887 lieferte, so daß sie nicht einmal die Westküste der Vereinigten Staaten vollständig versorgen konnte, deren Jahresverbrauch von 4500 Tons zum Theil aus Japan, zum Theil aus Sicilien gedeckt wird. Im Anfange des Jahres 1888 hörte der Betrieb dieser Grube ebenfalls ganz auf; 1891 wurden dort wieder 1000 Tons gewonnen. Allerdings würde dieses Land eine der Hauptquellen von Schwefel für die Industrie werden, wenn die an das Vorkommen im Grand Gulf Basin im Staate Louisiana geknüpften Erwartungen sich bestätigen sollten. Man hat dort in der Nähe von Lake Charles City sehr große Schwefellager gefunden, welche etwa in einer Tiefe von 135 m beginnen.

Die Bohrungen haben eine Mächtigkeit der Lager von reichem Schwefelerz von im Ganzen 37 m ergeben, nebst etwa 100 m schwefelhaltigem Gyps. Das erste und mächtigste Lager zeigt oben einen Gehalt von 62 Proc., in der Mitte von 90 Proc. reinem Schwefel. Die einzige Schwierigkeit für die Ausbeutung ist eine Schicht von 72 m Triebsand oberhalb der Schwefellager, was man jedoch im Laufe des Jahres 1892 durch Anwendung des Gefrierverfahrens zu überwinden hofft. Die Grube gehört der American Sulphur Company in New York, welche glaubt, daß sie eine der wichtigsten der Erde werden wird.

Die Einfuhr von Schwefel nach den Vereinigten Staaten (wovon der Rohschwefel fast ganz aus Sicilien kam) belief sich auf folgende Mengen:

Jahr, endigend am 30. Juni	Rohschwefel Tons	Schwefelblüthe Tons	Stangen- und Blockschwefel Tons
1877	42 962	116	1170
1878	48 102	158	149
1879	70 370	137	58
1880	87 837	123	158
1881	105 096	97	70
1882	97 504	158	58
1883	94 539	79	115
1884	105 112	178	126
1885	96 839	220	114
1886	117 538	212	116
1887	96 881	278	83
1888	128 953	—	—
1889	111 838	—	—

Auch an vielen anderen Orten in Amerika kommt Schwefel vor, so in den vulcanischen Gegenden von Ecuador, zu Chillan in Chili u. Der Krater des Popocatepetl in Mexico enthält große Mengen Schwefel, und es wurde eine Eisenbahn dahin projectirt, für welche jährlich ein Transport von 50 000 Tons Schwefel erhofft wurde; der ganzen Linie entlang sollten Schwefelsäurefabriken errichtet werden (Fischer's Jahresber. 1884, S. 265). Bisher scheint alles dies noch Project geblieben zu sein.

Auf der Insel Saba, einer der Kleinen Antillen, ist ein Schwefellager von durchschnittlich 45 Proc. Gehalt, welches einige Zeit ausgebeutet, aber als unlohend wieder verlassen wurde (Dingl. polyt. Journ. 1886, 259, 43).

Darstellung von Schwefel aus verschiedenen Stoffen.

Bei der Leuchtgasfabrikation werden, angesammelt in der gebrauchten Gasreinigungsmasse, große Mengen Schwefel erhalten. Insofern dieselben zur Darstellung von schwefliger Säure dienen, werden wir davon in einem späteren Abschnitte handeln. Diese Masse dient zuweilen auch zur Darstellung von freiem Schwefel, z. B. durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff; doch scheint dies meist

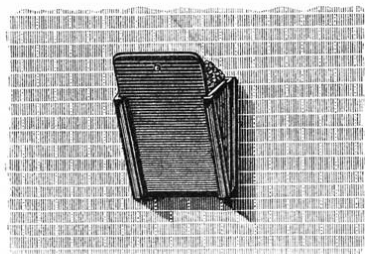
nicht lohnend zu sein (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 491), schon wegen der unvermeidlichen Verunreinigung mit Theer.

Einige der unten beschriebenen Verfahren beziehen sich auf Verarbeitung dieses Ausgangsmaterials.

Der Auslaugungsrückstand der Sodafabriken (gewöhnlich einfach Sodarückstand genannt) lieferte schon seit vielen Jahren eine gewisse, aber relativ unbedeutende Menge von Schwefel. Durch das im II. Bande zu beschreibende Verfahren von Chance ist er nunmehr eine sehr wichtige Quelle von freiem Schwefel geworden, worüber jedoch an dieser Stelle noch nichts Näheres berichtet werden kann.

Die Erzeugung von Schwefel durch Destillation der Pyrite hat gegenwärtig ihre Bedeutung verloren, wird jedoch noch immer auf den Werken der Firma J. D. Stark zu Littmitz und Altsattel in Böhmen betrieben, um die zur Eisenvitriolgewinnung nöthigen Kiesabbrände zu erhalten. In den Jahren 1863 bis 1872 gewann man daraus 48 821 Centner Schwefel. Die

Fig. 1.



Destillation geschieht dort in thönernen Röhren, 1 m lang, 12 cm hoch und 14 cm breit, rückwärts ganz offen, nach vorn zu einer Spitze von 2 cm Durchmesser verengt; sie sind mit Kochsalz glasirt und liegen zu drei Reihen je sieben Röhren in einem Ofen. Als Vorlage dient für jede Röhre ein halb mit Wasser gefülltes Blechstück, welches an dem verjüngten Ende der Retorte angelegt ist. Der Pyrit wird durch das offene Ende eingetragen, ein schiefe geneigtes

Blechstück vorgeschoben und die entstandene Fuge mit Sand oder Kiesabbrand verschlossen, wie es beistehende Figur 1 zeigt.

Man gewinnt hier nur ein Drittel des im Pyrit enthaltenen Schwefels; dagegen soll man die Hälfte (?) des Pyritschwefels in einem in Schweden üblichen continuirlichen Ofen gewinnen, welcher nach Art eines continuirlichen Kalkofens eingerichtet ist und dessen oberer Theil sich in einen hölzernen, als Condensationsraum fungirenden Schlot fortsetzt. Nachdem der Ofen ein für allemal mit Brennstoff angeheizt ist, beschickt man ihn mit Pyrit, von dem ein Theil verbrennt, während die Hälfte seines Schwefels sich verflüchtigt und oben condensirt wird. Durch eine seitlich oben angebrachte Oeffnung kann von Zeit zu Zeit neuer Pyrit oben eingetragen und durch eine andere Oeffnung die Abbrände unten ausgezogen, mithin das Brennen continuirlich fortgesetzt werden. (Dieses Verfahren dürfte kaum so viel Schwefel als das zuerst beschriebene geben und wäre in bebauten Gegenden von vornherein ausgeschlossen.)

Von P. W. Hofmann (Dingl. polyt. Journ. 220, 232; Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 292) ist ein Vorschlag zur Gewinnung von Schwefel aus dem an den Pyritgruben massenhaft erhaltenen und schwer zu verwerthenden Erzklein gemacht worden. Leitet man über zur dunklen Rothgluth erhitztes Schwefelcalcium (aus

Sodariückstand) schweflige Säure, so wird die letztere anfänglich vollständig absorbiert; dann destillirt Schwefel über und das Schwefelcalcium verwandelt sich in Calciumsulfat. Leitet man nun über dieses im Glühen Leuchtgas, oder glüht man es nach genügendem Zusatz von Kohle, so erhält man wieder Schwefelcalcium, welches von Frischem benutzt werden kann. Man sollte also, nach Hofmann, den Feinsties gleich an den Gruben verbrennen, aus den Röstgasen mit Hülfe von Schwefelcalcium Schwefel abscheiden und in den Handel bringen, die Röstrückstände nach einem im vierzehnten Capitel dieses Bandes zu behandelnden Verfahren auf Zinkchlorid und Glaubersalz verarbeiten und das dann fallende Eisenoryd in Hohöfen verhütten. Praktische Ausführung hat dieser Vorschlag nicht gefunden und ist dazu auch keine Aussicht vorhanden, seitdem mit Hülfe der Stagenöfen das Erzklein sich mindestens ebenso gut wie das Stufferz verwerthen läßt.

Gerlach (Deutsches Pat. Nr. 229, 3. Juli 1877) will Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus der Reinigungsmaße der Leuchtgasfabriken dadurch gewinnen, daß er sie in eisernen oder thönernen Retorten erhitzt, indem gleichzeitig durch glühende Röhren überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wird. Die Destillation des Schwefels soll ungemein rasch von statten gehen. Eine Beschreibung und Zeichnung findet sich in Wagner's Jahresber. 1879, S. 268. Ein in Oberschlesien damit für Schwefelmergel angestellter Versuch gab kein günstiges Ergebnis (ebendaf. 1882, S. 234).

D. C. D. Roß hat einen sehr ähnlichen Apparat patentirt (Engl. Pat. Nr. 713, 1879); weitere Apparate finden sich im Scient. Amer. 39, 276 und in der Chem. Zeitg. 1879, S. 241. Dubois (Deutsch. Pat. Nr. 41 718) beschreibt eine dafür bestimmte Drehretorte.

Nach einem französischen Patent der Gesellschaft von St. Gobain (Nr. 107 820, 28. April 1875) sollte man auf der obersten Etage eines gewöhnlichen Plattenröstofens für Schwefelfies (siehe deren Beschreibung in dem betreffenden Capitel) eine irdene Retorte anbringen, in welcher der Pyrit zuerst durch Destillation eines Theiles seines Schwefels beraubt wird, der in den bekannten Condensationskammern als Staugenschwefel oder Schwefelblumen aufgefangen wird. Man läßt nach einiger Zeit den theilweise entschwefelten Pyrit auf die nächste Etage und so weiter nach unten fallen; hier verbrennt dann der übrige Schwefel und die Röstgase gehen in die Bleikammern, während ihre Hitze die Destillation des frischen Pyrits in der Retorte bewirkt. — Dieses Verfahren taugt nicht viel; die Schwefelblumen, welche man erhält, sind ungemein sauer und sowohl der Ofen als auch die Bleikammern gehen ungemein schlecht. Ähnlich ist das Verfahren von Labois (Engl. Pat. Nr. 9761, 1884).

Holloway's Verfahren (Engl. Pat. Nr. 500 und 1131, 1878) erregte seiner Zeit viel Aufsehen. Er bläst heiße Luft durch geschmolzenen Pyrit und verwandelt ihn so in einen Kupferstein und eine Schlacke, während freier Schwefel abdestillirt und aufgefangen werden kann. Der Hauptzweck war die Concentration armer Kupfererze in Ländern mit theurem Brennstoff. Der Erfinder hat es in einem Vortrage vor der Society of Arts beschrieben; kritisiert wurde es schon daselbst, sowie später von Bode (Dingl. polyt. Journ. 232, 433). Angus Smith (Alkali Reports 1877—1878, p. 47) hielt dieses jedenfalls

sehr interessante Verfahren für vielversprechend, aber es ist nicht zur Durchführung in der Praxis gekommen.

C. F. Claus (Engl. Pat. Nr. 6909, 1887) behandelt Schwefelmetalle mit überhitztem Dampf, und verbrennt den so erhaltenen Schwefelwasserstoff mit einer begrenzten Menge von Luft, um dadurch freien Schwefel zu erhalten.

A. M. und J. F. Chance (Engl. Pat. Nr. 2495, 1888) reduciren Gyps oder verwitterte Sodarückstände durch Glühen mit Kohle zu Schwefelcalcium und behandeln das mit Wasser gemischte Product mit Kalkofengasen, genau wie es im folgenden Bande bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückstand beschrieben werden wird. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird entweder auf Schwefelsäure oder auf freien Schwefel verarbeitet.

Hislop (Engl. Pat. Nr. 2730, 1882) behandelt gebrauchte Gasreinigungsmasse durch Glühen mit Theer oder Koke in ganz ähnlicher Weise.

Die Erzeugung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff, im Besonderen durch das Verfahren von Claus, wird im zweiten Bande näher beschrieben werden.

Es ist häufig vorgeschlagen worden, Schwefel durch Leiten von Schwefligsäure enthaltenden Gasen durch glühende Kohlen darzustellen. Haenisch und Schröder (Deutsch. Pat. Nr. 33 100) verfahren zu diesem Zwecke wie folgt: Sie leiten die Gase zuerst durch feuerfeste, mit Koks gefüllte und von außen durch Generatorgas geheizte Cylinder; die Verbrennungsproducte streichen durch einen zweiten Cylinder, der mit lose gestellten Ziegeln gefüllt und durch die Abhitze des ersten Cylinders geheizt ist. Hier wirken die unzersezte schweflige Säure, das Kohlenoxyd, der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenoxydsulfid auf einander, so daß bei gehöriger Regelung des Gasstromes schließlich nur CO_2 und S entstehen. Man kann auch die SO_2 sofort mit CO behandeln, nach der Gleichung: $\text{SO}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + \text{S}$. Eine Einrichtung in großem Maßstabe für dieses Verfahren ist zu Oberhausen gemacht worden (Chem. Zeitg. 1886, S. 1039); mit welchem Erfolge, ist mir nicht bekannt.

J. und F. Weeren (Deutsch. Pat. Nr. 38 014) erhalten SO_2 für obigen Zweck durch Glühen von Sulfaten mit Kieselsäure.

Technische Analyse des Rohschwefels.

Man unterscheidet im Handel bei dem sicilianischen Schwefel (dem einzigen, welcher bis jetzt für die Schwefelsäurefabrikation in Betracht kommt) drei Sorten. Die erste besteht aus großen, glänzenden, bernsteingelben Stücken (englisch: „firsts“) und wird nur selten für den vorliegenden Zweck gebraucht. Die zweite Qualität („seconds“) ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb; die dritte („thirds“) hat eine nicht mehr rein gelbe und noch mattere Farbe, und bei beiden Sorten ist, so wie sie in England ankommen, sehr viel Pulver. Sie sind übrigens im Ganzen sehr rein, und dürften selten über 2 Proc. (oft nur $\frac{1}{2}$ Proc.) Asche hinterlassen. Bei der dritten Qualität kommt allerdings ausnahmsweise bis 4 Proc. Asche oder selbst mehr vor.

Für gewöhnlich untersucht man Rohschwefel nur durch Verbrennen von etwa 10 g in einer kleinen Porcellanschale und Wägen der Asche. Besser bestimmt man auch die Feuchtigkeit durch Trocknen einer nicht oder nur gröblich zerkleinerten Probe (beim Feinreiben würde Wasser entweichen) von etwa 100 g im Luft- oder Wasserbade.

Macagno (Chem. News 43, 192) will den Schwefel in seinen Erzen durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Bestimmung des Volumgewichtes der Lösung bestimmen, für welchen Zweck er eine besondere Tabelle berechnet hat (mitgeteilt sei des Verf. „Taschenbuch für Sodafabrikation 2c.“).

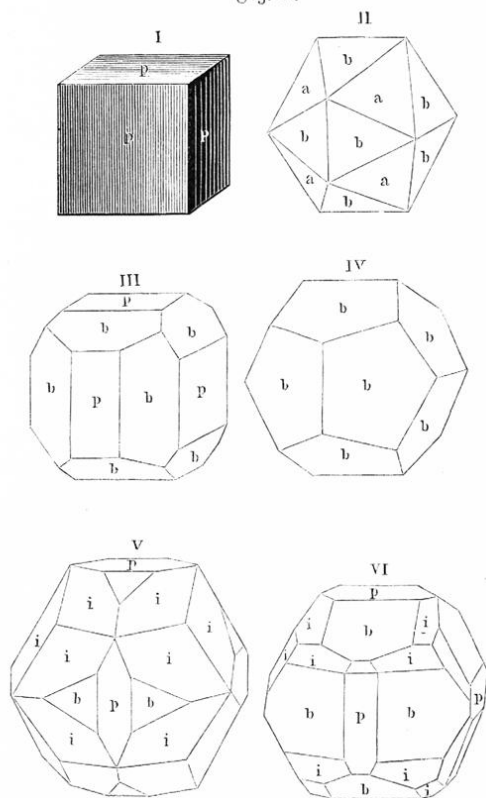
In Rohschwefel, und besonders in aus Sodarückständen regenerirtem Schwefel kommt öfters Arsen (als As_2S_3) vor. Beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bleibt das Schwefelarsen zurück und kann gewogen werden. Schaeppi (Chem. Ind. 1881, S. 409) zieht vor, nach Vorschrift der deutschen Pharmakopöe das As_2S_3 mit verdünntem Ammoniak bei 70 bis 80° auszugiehen. Aus der Lösung kann man mit Silbernitrat Schwefelsilber niederschlagen, welches filtrirt, gewaschen und in heißer Salpetersäure aufgelöst wird, worauf das Silber als Chlorsilber bestimmt wird; 6 Mol. AgCl entsprechen 1 Mol. As_2S_3 . Man arbeitet aber besser auf volumetrischem Wege, indem man die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens mit reiner Salpetersäure genau neutralisirt, stark verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitrat titirt, bis ein Tropfen der Lösung bei Zusatz von neutralem Kaliumchromat sich braun färbt. Bei Anwendung von 10 g Schwefel zeigt jedes Kubikcentimeter der $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung 0,041 Proc. As_2S_3 an. — Zuweilen kommt in regenerirtem Schwefel Arsen als Eisen- oder Calciumarsenit vor, welches durch obiges Verfahren nicht gefunden wird; man muß dann den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausziehen und den Rückstand mit Königswasser digeriren.

2. Pyrit oder Schwefelkies.

Was man im technischen Sinne als Schwefelkies, Kies oder Pyrit bezeichnet, ist sehr selten reines Doppeltschwefeleisen (FeS_2), vielmehr entweder ein Gemenge desselben mit Gangart, oder noch häufiger zugleich mit ein wenig von anderen Schwefelmetallen. Das Doppeltschwefeleisen selbst kann vorhanden sein als eigentlicher Schwefelkies, oder als Binarkies. Der Schwefelkies (Eisenkies, eigentlicher Pyrit) krystallisirt im regulären System, und zwar parallelflächig hemiedrisch; die Hemiedrie zeigt sich selbst auf den Würfelflächen durch verschiedene Streifung (vergl. Fig. 2). Außer dem Würfel I findet man häufig das Octaeder *a*, oft modificirt durch die Flächen des Pentagonalbodekaeders *b* und dadurch, wenn beide Flächen gleichmäßig ausgebildet sind, das Ikosaeder (II) gebend. Das Pentagonalbodekaeder (Fig. IV) *b* ist sehr häufig; ebenso die combinirten Formen (Fig. III, V, VI); auch kommen Zwillingkryalle vor. Die Krystalle sind oft sehr deutlich ausgebildet, aber bei den im Großen angewendeten Pyriten meistens ganz undeutlich (derb). Die Farbe des reinen Pyrits ist speisgelb, und von der des Kupferkieses leicht zu unterscheiden; der derbe Kies

des Handels zeigt oft andere, selbst schiefergraue Farbe; Strich (Pulver) bräunlichschwarz. Seine Spaltbarkeit nach den Hexäederflächen ist nicht sehr ausgebildet; die Bruchflächen sind muschelig oder uneben. Härte 6 bis $6\frac{1}{2}$,

Fig. 2.



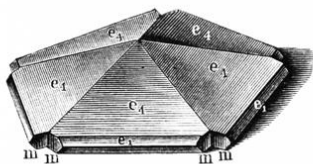
specif. Gew. 4,83 bis 5,2. Reines FeS_2 enthält in 100 Theilen 46,67 Eisen und 53,33 Schwefel.

Nach Mene enthalten die Pyrite von vulcanischen Formationen kein Wasser, dagegen diejenigen von sedimentären Formationen sowohl Wasser als eingemengten Thon. Die ersteren seien die gelben oktaëdrischen Pyrite, welche an der Luft nicht verwittern; dagegen kommen aus den sedimentären Formationen die weißen, cubischen Pyrite, welche sich sehr leicht zu Eisensulfat verändern (Compt. rend. 29. April 1867; Monit. Scient. 1867, p. 422).

Der Binarties (Strahlies, Wasserties, Markasit) krystallisirt im ein- und einaxigen Systeme. Rhombische Prismen $M = 106^\circ 2'$, mit Längsflächen $l = 100^\circ$ und r , und der Gradendfläche P , zu welcher r unter $158^\circ 20'$

geneigt ist. Häufig in Zwillingkristallen, theilweise nach einer Fläche M zusammengewachsen und dann Speerfies genannt; auch Drillinge, Vierlinge (Fig. 3).

Fig. 3.



Fünflinge zc. in fahnenförmigen Gruppen als Kammfies, in faserigen und dichten, knolligen, traubigen Varietäten zc. als Strahlies und Leberfies.

Spaltbarkeit undeutlich. Bruch uneben. Härte 6,0 bis 6,5. Specif. Gew. 4,65 bis 4,88. Farbe graulichpeisgelb bis grünlichgrau, heller als Schwefelfies. Strich dunkelgrünlichgrau.

Der Binarties findet sich namentlich sehr häufig in bituminösen Schiefen und in Steinkohlen, und verwittert noch rascher als der Pyrit unter Bildung von Eisenvitriol und basischem Ferrisulfat.

Dem FeS_2 beigemengt ist in Handelserzen oft Magnetkies oder Pyrrhotit (rhomboëdrischer Eisenties) von der Formel Fe_7S_8 , mit 60,5 Eisen und 39,5 Schwefel; meist derb, Farbe zwischen Speisgelb und Kupferroth; Härte 3,5 bis 4,5. Specif. Gew. 4,4 bis 4,7. Magnetkies kommt auch für sich in großen Lagern und Gängen vor, hat aber bisher keine technische Verwendung gefunden.

Der Kupferkies, welcher dem Eisentiese so häufig beigemengt ist, zeichnet sich vor ihm durch seine messinggelbe, oft goldgelbe Farbe aus, welche diejenige des Eisentieses bei größerer Beimengung entsprechend modificirt. Er krystallisirt geneigtflächig hemiedrisch zwei- und einaxig; jedoch kommt er in den uns interessirenden Erzen immer nur als undeutlich krystallinische, derbe Einnengung vor. Seine Härte ist 3,5 bis 4,0, sein specif. Gew. 4,1 bis 4,3. Nach der Formel FeCuS_2 enthält der reine Kupferkies 30,53 Eisen, 34,58 Kupfer und 34,88 Schwefel, doch sind in den zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Erzen selten mehr als 4 Proc. Kupfer enthalten.

Die erste Anwendung der Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation wird gewöhnlich einem Mr. Hill aus Deptford zugeschrieben, welcher schon 1818 ein Patent dafür in England nahm. In Frankreich scheint Clément-Desormes die ersten Vorschläge und Experimente in dieser Richtung gemacht zu haben; seine Versuche schlugen jedoch fehl, weil er glaubte, die Brennbarkeit des Pyrits durch Zusatz von Kohle erhöhen zu müssen; dies ist erstens unnöthig bei richtiger Construction der Ofen und zweitens ist die dabei in die Kammern gehende Kohlen- säure dem Prozesse sehr schädlich. Eine große Schwierigkeit bezog sich namentlich auf das Anzünden der Pyrite. So lange man versuchte, dieses in der bei anderen Feuerungs- und Röstungsprocessen üblichen Weise von unten her zu thun, konnte man nicht zum Ziele kommen; nach mündlichen Mittheilungen von Herrn B. Todd (englischem Regierungsinspector der Sodafabriken) habe ein Arbeiter seines Vaters in Cornwall um 1830 zufällig das Anzünden von oben aufgefunden, wie es noch jetzt allgemein ausgeübt wird. Indessen wird allgemein das Hauptverdienst bei der Einführung des Pyrites den Herren Perret & Sohn in Chessy zugeschrieben, welche darauf schon durch die Nothwendigkeit geführt wurden, einen auf seinen Kupfergehalt zu verarbeitenden Pyrit vorher zu entschwefeln, und die dabei sich entwickelnden Gase zu condensiren; an eine Verdrängung des sicilianischen Schwefels wurde dabei noch gar nicht gedacht. Die beiden Perret erforschten mit größter Sorgfalt alle für die angemessene Verbrennung des Mineralen nöthigen Bedingungen, und ihnen gebührt die Ehre, die sich der Lösung dieser Aufgabe entgegenstellenden Schwierigkeiten überwunden und den Proceß zu einem technisch brauchbaren gemacht zu haben. Schon 1833 hatten sie Eisenties mit Erfolg verbrannt, und in einem vom 20. November 1835 datirten Patente beschrieben sie ihr Verfahren, zu welchem Olivier, der mit ihnen associirt war, den ersten Anstoß gegeben haben soll. Im Jahre 1837 finden wir Schwefelkies in Böhmen von Wehrle und Braun zur Erzeugung von schwefliger Säure benutzt (Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., III, I, S. 545); schon 1833, also gleichzeitig mit Perret, war die Methode von J. Brem in Oesterreich eingeführt worden (Wauer a. a. O., S. 6).

Diese Versuche, die Schwefelsäure aus Pyrit darzustellen, hatten jedoch nur locales Interesse, und man würde wohl noch lange nicht daran gedacht haben, sich des sicilianiſchen Schwefels entſchlagen zu wollen, wenn nicht, ſehr zur Unzeit, die neapolitaniſche Regierung im Jahre 1838 ſich hätte verleiten laſſen, dem Marſeiller Hauſe Lais & Comp. ein Monopol für die Ausfuhr von ſicilianiſchem Schwefel zu verleihen. Galtigererweiſe erhöhte dieſe Firma ſofort den Preis des Schwefels von 100 Mark auf 280 Mark, und würde damit der eben im Aufblühen begriffenen Induſtrie der künstlichen Soda den Todesstoß verſetzt haben, wenn man in der Welt keine andere Quelle für den Schwefel beſäße, und wenn eine ſolche unnatürliche Maßregel ſich überhaupt hätte durchführen laſſen. Aber der Verſuch dazu kam eben zu ſpät, nachdem gerade Perret & Sohn bewieſen hatten, daß man den in den meiſten Culturländern vorkommenden Pyrit ohne Schwierigkeit zur Schwefelſäurefabrikation benutzen könne. Die Folge davon war ganz, wie man es vorausſehen konnte. Nachdem einmal die Entdeckung einer neuen Schwefelquelle zur Nothwendigkeit geworden war, wurden binnen einem Jahre nach Eintritt der Preiserhöhung des ſicilianiſchen Schwefels in England fünfzehn Patente für Verwendung von Pyrit zur Erzeugung von ſchwefliger Säure, und eine noch größere Anzahl für Darſtellung von Schwefel aus Pyrit, Gyps ꝛc. genommen.

In England wäre, nach J. S. Muſpratt (deſſen Chemistry, II, p. 1023), Dr. Thomas Thomſon derjenige geweſen, welcher in dieſer Kriſis in England zuerſt die Aufmerkſamkeit auf den Pyrit lenkte; doch iſt es nicht anzunehmen, daß nicht viele Andere damals gleichzeitg darauf gekommen ſeien. Erwieſen iſt es, daß Thomas Farmer in London der Erſte in England geweſen iſt, welcher 1839 in erheblicherem Maßſtabe den Pyrit zur wirklichen Schwefelſäurefabrikation verwendet hat (Hoſmann, Report by the Juries on the Exhibition of 1862, Class II, Section A, p. 12). 1839 und 1840 wurden in der Muſpratt'schen Fabrik größere Mengen von irländiſchem und Walſer Pyrit verbraucht und die kupferigen Rückſtände zu St. Helens verarbeitet.

In Deutſchland ſcheint es zuerſt die Ockerhütte am Rammelsberge bei Goslar geweſen zu ſein, welche 1840 die dortigen Kieſe in der Weiſe abröſtete, daß die gebildete ſchweflige Säure in Bleikanuern in Schwefelſäure übergeführt wurde, und andere Hütten (z. B. die Freiburger) folgten ihrem Beiſpiele. Dabei war nicht allein der Umſtand maßgebend, daß die Schwefelſäure mit geringen Koſten als Nebenproduct aus der ſonſt geradezu verlorenen ſchwefligen Säure gewonnen werden konnte, ſondern daß die letztere als „Hüttenrauch“ die Vegetation in weitem Umkreiſe um die Hütten herum zerſtörte, und man ſich genöthigt ſah, Mittel zu ihrer Beſeitigung zu ergreifen, ſelbſt wenn man dabei keinen Gewinn hätte erzielen können.

Das ſicilianiſche Schwefelmonopol dauerte freilich nicht lange; diplomatiſcher Druck von Seiten Englands führte bald zu ſeiner Abſchaffung, und mit Erniedrigung der Schwefelpreise kehrte die Mehrzahl der Fabriken zunächſt zur Verbrennung von Rohſchwefel zurück. Aber das Eis war einmal gebrochen; man hatte ſich überzeugt, daß man ſich von dem ſicilianiſchen Schwefel emancipiren könne; die Beſitzer von Pyritgruben ließen es ſich angelegen ſein, die Ver-

werthung des Pyrites durch billige Preise zu befördern, und so wurde im Laufe der folgenden zwei Decennien allmählig, aber stetig, der Schwefel aus seiner Rolle in der Schwefelsäurefabrikation immer mehr verdrängt, in dem Maße, als auf der Seite der Rohschwefel aus den oben berührten Ursachen (Traubenkrankheit zc.) theurer wurde, und als mehr und mehr Pyritquellen eröffnet wurden. 1852 wurde in Lancashire gar kein Schwefel, im Tynebezirk nur noch 7580 Tonnen Schwefel verbraucht. Um das Jahr 1860 oder wenig später hörte auch dies auf, und seitdem ist jedenfalls in England keine Soda mehr mit Rohschwefel fabricirt worden, wenn auch solcher, wie wir später sehen werden, in jenem Lande noch in beträchtlicher Menge für reine Säure verbraucht wird.

Ein entscheidendes Gewicht in die Waagschale zu Gunsten der Pyrite warf der Umstand, daß immer mehr kupferhaltige Pyrite in den Handel kamen, bei denen der Schwefel jedenfalls abgeröstet werden mußte, ehe sie auf ihren Kupfergehalt verarbeitet werden konnten. Schon für Perret & Sohn war dies der Ansporn für ihre Bemühungen gewesen; aber in viel kolossalerem Maßstabe ist dies durch die Eröffnung der Kupferkiesgruben in Südspanien (1859), Portugal und Norwegen geschehen. In England sind eine Reihe von Jahren lang die eigentlichen Schwefelkiese (FeS_2) fast ganz verdrängt worden, und haben ihren Platz den kupferhaltigen Pyriten einräumen müssen; weniger ist dieses bis auf die letzten Jahre in Frankreich und Deutschland der Fall gewesen, wo man ausreichende einheimische Quellen von gutem, reichhaltigem Pyrit hat, der in England nur spärlich vorkommt; aber auch in jenen Ländern werden immer mehr kupferhaltige Pyrite verwendet. Pyrite verschiedener Art hatten schon im Jahre 1867 den Schwefel in Frankreich so gut wie vollständig als Material der Schwefelsäuregewinnung aus den großen Industriezentren verdrängt (Rapport du Jury International, Expos. Univ. de 1867, tome VII, p. 19). In Deutschland ist das Verhältniß etwas später, aber ebenso vollkommen eingetreten, und die Rückkehr zu sicilianischem Schwefel, über welche Hasenclever (in Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873, S. 155) von einigen Fabriken in Hannover, Hamburg und Stettin, als Folge der hohen Kiespreise während der fieberhaften Jahre von 1871 bis 1873, berichtet, ist nur temporär gewesen und mit dem Sinken der Preise des Pyrits sofort wieder verschwunden.

Von der Verwendung des Schwefelkieses ausgehend ist man also zunächst zu kupferhaltigen Schwefelkiesen übergegangen, und es folgte dann die Anwendung von blendigen und glänzigen Kiesen; ferner von Hüttenproducten, wie Kupferrohstein in Mansfeld und Swansea; gegenwärtig verarbeiten die Freiburger Hütten, was früher ganz unmöglich ausgesehen hätte, sogar arme Bleisteine von etwa 22 Proc. Schwefelgehalt (Vode, Beitr. z. Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation 1872, S. 1). Ueber die Verwendung anderer als eigentlicher Pyrite wird später Näheres mitgetheilt werden.

Die hauptsächlichsten Pyrit-Vorkommen sind folgende, wobei die kupferhaltigen mit den kupferfreien zugleich aufgeführt werden, weil ohnehin die Grenzen nicht scharf gezogen sind; manche Pyrite enthalten nämlich so wenig Kupfer (unter 1 Proc.), daß ihre Verwerthung auf dasselbe unthunlich erscheint, und diese gehen mit den ganz kupferfreien in einer Classe hin.

Das bedeutendste deutsche Rieslager ist dasjenige von Meggen im Siegenischen (Westfalen), $\frac{3}{4}$ Stunden von der Station Altenhundem der Ruhr-Siegbahn, aufgefunden im Jahre 1852. Die Lagerstätte tritt in Begleitung von mächtigem Schwerspath in dem sogenannten „Kramenzel“ auf, ist dem Streichen nach auf 2000 Pachter Länge bekannt, und wechselt in der Mächtigkeit von $\frac{3}{4}$ bis 3 Pachter und darüber („Berggeist“ 1864, Nr. 79; Wagner's Jahressb. f. 1865, S. 221). Nach derselben Quelle ist der Ries sogenannter „Graueisenkies“, kommt nur ganz derb, frei von Arsen (?) vor, ist seiner chemischen Zusammensetzung nach in allen Teufen gleichartig und enthält

Schwefel	47,50
Eisen	43,55
Kohle	0,32
Rieselerde	8,22

(Diese Analyse, wenn sie sich auf die Hauptmasse des Erzes beziehen soll, ist entschieden viel zu günstig gefärbt.) Die oberhalb der Thalsohle aufstehende Erzmasse wird mindestens auf $4\frac{1}{4}$ Mill. Tons geschätzt; wie tief die Erze unterhalb der Thalsohle niederliegen, ist noch unbekannt (a. a. O.). Der äußeren Erscheinung nach ist dieses Erz nicht sehr bestechend; sein Ansehen ist grau und unscheinbar; aber es brennt sich sehr gut in den Riesöfen, und würde noch werthvoller sein, wenn nicht sein Zinkgehalt das Ausbrennen erschwerte (s. später).

Das Meggener Erz aus der Grube „Sicilia“ enthielt früher nach einer größeren Durchschnittsprobe, welche Fresenius analysirte, 45,42 Proc. Schwefel und nur 0,02 Proc. Arsen; damit stimmt auch Pattinson's Analyse des Durchschnittsmusters von einer ganzen Schiffsladung (in einem noch öfters zu citirenden Vortrage vor der British Association in Newcastle upon Tyne im Jahre 1864) wie folgt:

Schwefel	45,60 Proc.
Eisen	38,52 „
Blei	0,64 „
Thallium	Spur „
Zink	6,00 „
Kobalt	Spur „
Arsenik	Spur „
Kalk	0,11 „
Unlösliche kieselige Substanzen	8,70 „
Sauerstoff (als F_2O_3)	0,37 „
Feuchtigkeit	0,36 „

100,30 Proc.

Hjelt (Dingl. Journ. 126, 175) fand dagegen im Ries von der Grube Sicilia 0,30 As. Uebrigens brechen die Kiese daselbst neuerdings nicht mehr ganz so reichhaltig, und der Durchschnittsgehalt des Erzes an Schwefel beträgt jetzt nur etwa 41 bis 42 Proc. Sein Export nach dem Auslande hat, wegen der Concurrenz der kupferhaltigen Pyrite, sehr abgenommen, sein Verbrauch in Deutschland dagegen ist noch immer sehr bedeutend.

Kleinere Lager von Schwefelkies existiren in Deutschland an mehreren Orten in bauwürdiger Menge; z. B. bei Goslar, bei Schwelm in Westfalen, bei Merzdorf in Schlesien, an mehreren Orten am Rhein. Ihre Gesamtproduction ist der Meggener gegenüber nicht sehr bedeutend. Der Kies vom Rammelsberg am Harz (in der devonischen Formation) soll nach Mene 48,4 Proc. Schwefel enthalten (wohl nur in ausgesuchten Stücken). Nach einer Analyse von Hilgenberg enthält Rammelsberger Kupfererz, welches immer noch hierher gerechnet werden muß:

Kupfer	12,22
Blei	2,43
Eisen	39,10
Zink, Mangan, Nickel, Kobalt	1,23
Arsen	0,18
Antimon	0,16
Schwefel	44,65
Selen, Thallium, Indium, Wismuth	Spuren
	99,97

Das Lager zu Schwelm in Westfalen, an der Grenze der mitteldevonischen Sandsteine und des Eifelkalksteins, hat 3 bis 10 m Mächtigkeit auf einer Fläche von 600 000 qm und ist von reichem Eisenstein bedeckt; der Kies selbst besteht zu zwei Dritteln aus mehlförmigen Massen mit eingemengten massigen, meist schön krystallisirten Stücken. Das Erz hält durchschnittlich 40 Proc. Schwefel; je nach dem Gehalt an Thon ist die Farbe schön gelb bis dunkelbraun. Der anhängende Thon wird durch Waschen entfernt. Nach einer Quelle wäre der reine Kies wegen Abwesenheit von Arsen von den Schwefelsäurefabriken sehr geschätzt (Dingl. polyt. Journ. 128, 283). Nach Hjelt dagegen enthält er sogar mehr Arsen als der Meggener Kies.

Auf der Insel Wollin findet sich ein Schwefelkieslager in einer über 47 m mächtigen, zur Kreideformation gehörigen Mergelschicht [Kerl-Stohmann (3. Aufl.) 6, 7].

Ein großer Nachtheil des deutschen Kiesel ist sein Zinkgehalt, der einen entsprechenden Rückhalt von Schwefel (als Sulfat) in den Abbränden verursacht. In Schlesien sind 14 Proc. Zink als das Maximum gestattet, bis zu dem der Schwefelgehalt noch voll bezahlt wird; darüber hinaus wird für jedes Procent Zink 1 Proc. Schwefel abgezogen (Rosmann, Fischer's Jahressb. 1886, S. 268).

Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland zeigt folgende Beträge (nach Chem. Ind. 1889, S. 95). (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Oesterreich-Ungarn besitzt verschiedene Schwefelkieslager, von denen keines bisher von mehr als localer Bedeutung geworden ist. Bei Weißgrün in Böhmen wird (nach freundlicher Mittheilung von Herrn Berggrath Woat) eine Art sehr leicht verwitternder Maanschiefer für Schwefelsäurefabrikation verwendet, welchem man dort den Namen „Witherit“ gegeben hat. Er enthält 18 bis 19 Proc. Schwefel in Form von mikrokrySTALLINISCHEM, das Schiefergestein auf den Bruchflächen zeisiggrün färbendem Schwefelkies, vermuthlich zusammen mit Magnetkies; daneben noch 10 Proc. bituminöse Substanzen, deren Verbrennungswärme die Abroöstung begünstigt. Außer Gängen oder Flözen

Jahr	Meggen t	Schwelm t	Ganz Deutschland t	Jahr	Meggen t	Schwelm t	Ganz Deutschland t
1853	594	147	—	1877	61 197	25 579	107 661
1855	1 906	330	—	1878	59 920	26 495	101 089
1860	9 892	—	26 888	1879	60 241	28 460	100 509
1865	33 993	326	40 226	1880	62 301	37 760	112 288
1870	92 048	700	102 742	1881	76 418	34 915	125 057
1871	110 432	1 383	122 401	1882	111 159	29 790	158 418
1872	143 476	1 840	152 916	1883	109 863	26 890	149 520
1873	123 002	8 285	131 712	1884	109 585	30 325	150 130
1874	120 209	7 300	131 619	1885	84 970	18 726	116 212
1875	110 587	8 785	126 443	1886	81 285	14 400	113 655
1876	88 186	13 249	113 703				

dieses „Witherits“ kommen daneben, ebenfalls im obersten Gliede der Steinkohlenformation, Gänge eines nur 9 bis 12 Proc. Schwefel enthaltenden Schiefers vor, welchen man auf Eisenvitriol verarbeitet.

In Ungarn kommt ein sehr guter Pyrit bei Schwelnitz vor, mit 46 bis 47 Proc. Schwefel und einigen Procenten Kupfer. Er ist sehr dicht, dabei aber doch porös und brennt sich sehr gut aus; nur ist er ein wenig explosiv. Dieser Kies wird in der Fabrik zu Aufsig verwendet.

In Steiermark kommt nach Niedl (Zeitschr. f. d. chem. Großgew. II, 567) im Samthal eine ganze Reihe von äußerst reinen, sich verhältnißmäßig leicht zersetzenden, compacten Lagern von Pyrit im Thonporphyr vor, mit einem Schwefelgehalt von 48 bis 52 Proc. Es wird in den chemischen Fabriken zu Hrafnung und in Böhmen verwendet. Jahresförderung etwa 1000 Tonnen.

In der Schweiz kommt ein Pyrit im Canton Wallis vor, welcher bis jetzt technische Benutzung noch nicht gefunden zu haben scheint. Seine Zusammensetzung ist nach einer in des Verfassers Laboratorium gemachten Analyse:

Schwefel . . .	50,46	(davon 0,05 als Bleisulfat in dem unlöslichen Rückstande bei der Analyse)
Eisen . . .	44,55	
Blei . . .	0,37	
Kalk . . .	1,13	
Magnesia . . .	0,11	
Kohlensäure . .	1,01	
Kieselsäure	1,70	(unlöslich)
Eisenoxyd		
Thonerde		
Wasser . . .	0,40	

99,73

Diese Analyse gilt jedoch nur von dem zur Analyse eingesendeten Muster; im Durchschnitt soll der Schwefelgehalt dieses Kiesel nicht über 35 Proc. steigen, und er wird nicht einmal von den schweizerischen Fabriken verwendet, obwohl diese ihren Bedarf aus Frankreich importiren müssen.

Großbritannien hat mehrere Vorkommen von Pyrit, keines jedoch von erheblicher Bedeutung. In Cornwall und Devonshire finden sich Pyrite von folgender Zusammenfügung:

	Pattinson	Clapham (8 Analysen)
Schwefel	27,00	24,013—34,880
Eisen	22,69	27,076—60,676
Kupfer	2,00	0,400—4,600
Blei	Spur	0—7,446
Zink	1,23	0—9,086
Kalk	0,22	—
Gyps	—	0—0,596
Kohlenaurer Kalk	—	0—3,579
Magnesia	0,12	—
Arjen	0,32	0—1,160
Unlösliches (Kieselensäure)	45,06	2,00—38,676
Sauerstoff als Fe_2O_3	0,13	—
Wasser	0,64	—
	99,95	—

Der Pyrit von Cleveland im Norden von Yorkshire wird nur in einer localen Fabrik gebraucht; im Jahre 1874 wurden 500 Tons davon producirt.

Zusammenfügung:

Eisenbifulfuret	52,12 (nach Pattinson)
(entsprechend Schwefel 27,8)	
Eisenoxydul	11,92
Thonerde	8,10
Kalk	0,27
Magnesia	1,00
Kohlenäure	2,40
Unlöslich in Säure	11,12
Wasser	12,86
	99,79

In Irland finden sich ausgedehnte Lager von Pyrit, namentlich in der Grafschaft Wicklow, und bis ungefähr zum Jahre 1862 bildete dieses irische Erz einen sehr bedeutenden Theil des in England consumirten Pyrites. Noch 1860 wurden 40 000 Tons davon nach dem Tyne importirt, welches Quantum aber 1863 schon auf 4000 Tons gesunken war, und die Einfuhr von Pyrit aus Irland hat dort längst gänzlich aufgehört. Dasselbe ist auch im District von Lancashire der Fall gewesen, und nur in Irland selbst consumiren noch einige Fabriken diesen Kies. Er wird in Wicklow in Lagern von 6 bis 50 Fuß Dicke gefunden, welche conform dem Liegenden von kieseligem Thonschiefer aufliegen. Die Lager gehen bis in eine Tiefe von 80 bis 100 Fathern hinab. Die Hauptmasse des Erzes

hat nur 30 bis 35 Proc. Schwefel; nur eine beschränkte Quantität von reicheren Schwefelgehalte (Analysen a, b, c) ist im Thale von Ovoca gefunden worden. Das irische Erz ist zu hart und schieferähnlich, und brennt sich nicht gut; es verlangt große Hitze, und somit tiefe Kilns. Der irische Kies ist fast immer kupferhaltig, aber selten so weit, daß es die Extraction des Kupfers lohnte, wonach man die folgenden Analysen beurtheilen muß. Die früher viel bedeutendere Production war 1874 auf 18 272 Tons gesunken.

	Pattinson	Clapham			
	a.	b.	c.	d.	e.
Schwefel	44,20	40,410	42,128	35,975	34,676
Eisen	40,52	32,222	35,000	34,650	42,400
Kupfer	0,90	4,133	2,400	2,400	1,333
Blei	1,50	2,963	1,600	1,080	1,593
Zink	3,51	—	—	—	—
Arzen	0,33	—	0,602	0,400	0,183
Kalk	0,24	—	—	—	—
Unlösliches	8,80	17,676	18,676	22,500	20,000
Wasser	0,09	—	—	—	—
Sauerstoff als Fe_2O_3 . .	0,25	—	—	—	—
	100,34	97,404	100,406	99,005	100,185

In Wales (in der Cae Coch-Grube) wird nach Drinkwater (Journ. Soc. Chem. Soc. 1885, p. 533) vollständig arsenfreier Pyrit gefunden, mit 48,3 Proc. Schwefel, aus dem sehr reine Schwefelsäure dargestellt wird.

Nach Hunt's Mineral Statistics für 1882, p. 85, wurde in Großbritannien gewonnen:

Schwefelkies aus Erzgruben 18 556

„ „ Kohlengruben 6 847

Die Gesamtförderung an Schwefelkies in Großbritannien betrug 1886: 27 829 Tons; 1887: 22 079 Tons; 1888: 23 507 Tons; 1889: 17 719 Tons.

Es werden auch in England hier und da aus den Steinkohlen ausgelesene Kiese (coal brasses) benutzt, namentlich beim Aufzünden von Defen, oder um deren Temperatur, wenn sie zufällig zu sehr gesunken ist, wieder zu heben. Wenn ganz frei von anhängender Kohle, sind sie sehr rein (nach R. D. Thomson bei Richardson und Watt's a. a. O., S. 15, 53,35 Schwefel, 45,07 Eisen, 0,70 Mangan, 0,80 Kieselsäure), aber so kommen sie eben factisch nicht in Verwendung, und sind im Allgemeinen wegen der Kohlen säurebildung nicht zu empfehlen. Im Jahre 1874 wurden in England davon circa 10 000 Tons gewonnen, aber wohl größtentheils auf Eisenvitriol und Engelsroth verarbeitet. In der Schwefelsäurefabrikation empfehlen sie sich nur zum ersten Anzünden von Pyritöfen, oder allenfalls zur Behebung von Störungen derselben bei sehr gesunkener Hitze.

Wie folgende Tabelle zeigt, führt Großbritannien eine ungemein große Menge von Pyrit aus fremden Ländern ein.

	Einfuhr aus						Summa
	Norwegen	Deutschland	Belgien	Portugal	Spanien	Italien	verschiedenen Bezugs- quellen
1862	4 975	6 817	9 860	53 296	33 717	—	2 187
1863	6 736	15 409	12 059	109 180	33 213	—	2 628
1864	16 087	12 751	7 069	118 489	15 529	—	1 065
1865	22 229	14 727	2 121	137 787	16 393	—	369
1866	38 262	21 574	4 006	165 993	11 910	—	1 625
1867	77 895	34 592	2 299	105 556	50 222	1226	2 134
1868	63 007	41 559	—	75 883	47 458	—	1 019
1869	63 091	13 983	—	140 805	99 648	794	2 420
1870	67 464	14 914	—	174 459	150 996	—	3 676
1871	74 416	12 809	—	120 573	242 163	—	4 581
1872	71 665	5 682	—	180 329	257 429	—	2 521
1873	67 462	—	—	199 559	246 692	—	6 634
1874	41 004	—	—	162 569	294 117	—	907
1875	21 820	—	—	165 443	344 019	—	6 283
1876	7 688	—	—	56 579	419 068	—	21 417
1877	8 564	—	—	149 562	498 977	—	22 209
1878	5 773	—	—	136 705	419 561	—	12 318
1879	8 485	—	—	82 529	374 505	—	15 783
1880	10 952	8 695	—	166 519	463 199	—	8 684
1881	6 009	8 412	—	140 079	379 216	—	8 662
1882	—	—	—	114 132	497 807	—	16 761
1883	1 271	—	—	121 137	473 343	—	5 537
1884	522	—	—	85 454	471 556	—	5 541
1885	2 608	—	—	28 899	619 523	—	3 491
1886	4 117	—	—	28 656	521 718	—	2 497
1887	—	—	—	—	—	—	—
1888	—	—	—	—	—	—	—
1889	—	—	—	—	—	—	—
							110 852
							179 225
							150 990
							193 626
							244 596
							272 698
							229 720
							319 947
							411 512
							454 542
							517 626
							520 347
							498 637
							537 555
							504 752
							679 312
							574 357
							481 302
							658 049
							542 378
							627 700
							601 288
							563 073
							654 521
							556 988
							597 595
							617 232
							643 879

Belgien besitzt einen Pyrit, der sich durch große Mürbeheit und Zerreiblichkeit auszeichnet. Analysen:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Schwefel	42,80	35,50	46,20	45,01	50,00	45,60
Eisen	36,70	38,60	40,50	39,68	43,61	38,52
Eisenoxyd	7,23	4,24	2,20	—	—	—
Sauerstoff als Eisenoxyd .	—	—	—	0,32	0,18	6,00
Blei	0,92	0,65	0,31	0,37	—	—
Zink	0,40	5,26	0,22	1,80	1,75	—
Arjen	0,20	0,31	0,41	Spur	Spur	Spur
Thallium	—	—	—	Spur	—	—
Thonerde	Spur	—	—	—	—	—
Kieseläure	8,86	14,90	9,10	12,23	2,85	9,00
Kohlenäure	—	—	—	—	0,73	—
Calciumcarbonat	0,84	Spur	—	—	—	0,11
Kalk	—	—	—	0,25	0,92	—
Wasser	1,46	0,56	0,42	0,25	0,10	0,36
	99,41	100,02	99,46	99,91	100,14	99,59

(a., b. und c. nach Clapham in Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. I, part III, p. 14; d. Pyrit von Rodieux bei Spa, e. von Santon's Grube an der Maas, beide nach Pattinson a. a. O.; f. nach Mac Culloch, Chem. News 27, 125.)

Der belgische Pyrit wird in der Regel nur als Nebenproduct bei der Gewinnung von Blei- und Zinkerzen in den Provinzen Flandern und Namur gewonnen; er erscheint derb, krystallinisch, oder in knolligen Stücken mit concentrisch strahliger Structur. Seine Qualität ist ungleichförmig; er wird meist nur im Lande und in Nordfrankreich angewendet; der Export nach England scheint aufgehört zu haben.

Die Förderung von Pyrit in Belgien betrug:

Jahr	Tons	Jahr	Tons
1840 . . .	500	1875 . . .	30 747
1850 . . .	4 084	1879 . . .	15 577
1860 . . .	42 513	1880 . . .	7 913
1865 . . .	31 818	1881 . . .	2 965
1870 . . .	28 665	1882 . . .	2 555

In Frankreich sind die wichtigsten Lager dasjenige der Rhone (zu Chessy und Saint-Vel) und des Südens (Gard und Ardèche). Die Rhonelager finden sich auf beiden Ufern der Brevenne, eines Nebenflusses der Saône, auf einer Breite von 6 oder 7 km. Das Lager auf dem linken Ufer ist das von Chessy, etwa 9 km lang und mehrere Meter dick. Dieser Pyrit ist hellgelb, sehr krystallinisch und mürbe. Bei der ersten Förderung enthielt er 4 bis 5 Proc.

Kupfer, aber die kupferhaltige Ader ist erschöpft und die Förderung von nicht kupferigem Erz auf dieser Seite ist fast ganz eingestellt. Auf der rechten Seite findet sich das Lager von Sain-Vel oder Sourcieux. Der nördliche Theil liefert ein festeres Erz als das von Chessy, meist frei von Kupfer, doch giebt es auch eine Ader mit 4 bis 5 Proc. Kupfer. Die Gangart ist meist Schwefspath. Viel wichtiger ist der südliche Theil, die „Masse de Vibost“. Das Erz ist hier sehr reich an Schwefel, grün mit gelbem Reflex und sehr mürbe, so daß fast ebenso viel Grubentlein wie Stücke fallen; die Gangart ist fast ganz kieselig. Die Lager in Südfrankreich sind zahlreicher, aber viel weniger wichtig. Das bedeutendste ist das von Saint-Julien-de-Valsualgues im Departement du Gard; eine andere Grube ist bei Soyons, in der Ardèche. Die anderen französischen Vorkommen sind unwichtig. Eine ausführliche Beschreibung der französischen Pyritgruben ist von Girard und Morin gegeben worden (Compt. rend. 1875, **SI**, 190); daher rühren auch die folgenden Analysen, welche zuverlässiger als die in der 1. Aufl. d. B., S. 81 nach Mène (Monit. Scient. 1867, p. 410) gegebenen zu sein scheinen.

	Chessy		Sain-Vel				Masse de Vibost	
	Stücke	Kleines	kupferfrei	kupferig	55 m von der Oberfläche		50 m von der Oberfläche	115 m von der Oberfläche
					I	II		
Schwefel . . .	47,34	48,57	46,2	37,89	47,1	47,98	53,89	52,49
Eisen . . .	41,72	43,20	39,07	29,92	40,5	41,11	46,46	46,43
Kupfer . . .	0,05	Spur	—	4,61	—	—	—	—
Zink . . .	—	—	—	6,36	—	—	—	—
Arjen . . .	0,02	Spur	0,05	0,06	Spur	Spur	leichte Spur	leichte Spur
Gangart . . .	10,79	4,71	13,92	21,25	12,4	10,78	0,37	0,90
Feuchtigkeit . .	0,08	3,52	0,17	0,09	—	0,20	0,04	0,04

	Saint-Julien				Soyons
	Ausgehend (ausgeschuht)	32 m	50 m	87 m	
		unter Tage			
Schwefel	49,11	44,13	42,87	41,13	43,94—49,68
Eisen	43,24	38,24	37,94	36,85	39,15—43,04
Arjen	0,11	0,05	0,10	0,08	0,16—0,39
Ca CO ₃	2,55	5,52	2,86	9,69	—
Mg CO ₃	Spur	Spur	Spur	0,08	—
Ca SO ₄	—	—	—	—	0 — 1,67
Ca F ₂	1,09	Spur	Spur	Spur	Spur— 0,63
Unlösliches	2,48	10,20	13,19	11,23	4,15—11,76
Ueberschuß von Sauerstoff	—	—	1,40	0,38	0 — 1,02
Feuchtigkeit	1,33	1,74	1,59	0,57	0,86— 4,58

Mithin enthält der Pyrit von der Rhone oder von Sain=Bel durchschnittlich 46 bis 48 Proc. Schwefel, mit 10 bis 12 Proc. Gangart von Thon, Sand und Schwerspath. Im südlichen Theile des Districtes von Sain=Bel erhebt sich der Schwefelgehalt auf 50 bis 53 Proc.; die Gangart ist gering und frei von Baryt. Arsen ist nicht in bestimmbarcn Mengen vorhanden. Im District von St. Julien (le Gard) findet sich der Pyrit nicht im Thonschiefer, wie zu Saint=Bel, sondern im Pias oder Trias; der Schwefel variiert von 40 bis 45 Proc.; die Gangart ist kalkig und macht zwischen 3 und 6 Proc. aus. Arsen ist bis zu 0,1 Proc. vorhanden; auch zuweilen Flußpath in bestimmbarcn Mengen. Der Pyrit von Ardèche hält von 45 bis 50 Proc. Schwefel; die Gangart ist thonig, frei von Kalk; Arsen kommt bis zu 0,3 Proc. vor. Fluorcalcium kommt in manchen Fällen in schädlicher Menge vor; der sich daraus entwickelnde Fluorwasserstoff zerstörte in einem Falle die gläsernen Apparate zur Vertheilung der Salpetersäure und die letztere gelangte dadurch auf den Kammerboden und griff denselben an.

Im Jahre 1874 wurden in Frankreich überhaupt 178 400 Tons Pyrit im Werthe von 4 800 000 Mark verbraucht. Davon lieferten die Lager von Saint=Bel, welche zwei Drittel der französischen Fabriken versorgen, 120 000 Tons, die von St. Julien im Dep. Gard 24 600 Tons, die von Le Soulier (Dep. Gard) 6000, die von Soyons (Dep. Ardèche) 900 Tons; aus Belgien, Norwegen und Spanien wurden 18 000 Tons eingeführt. Die französischen Vorräthe sollen noch auf 100 Jahre langen.

Nach Scheurer=Kestner (in Würk' Dictionnaire de Chimie, tome II, p. 138) enthält der Pyrit von Chessy und Sain=Bel 45 bis 48 Proc. Schwefel mit sehr wenig Arsen und Selen; derjenige von Chessy auch 1 bis 2 Proc. Kupfer und Zink; das Kupfer wird aus den Rückständen zu Gute gemacht, wenigstens in der Fabrik von Chessy selbst, indem man das geröstete Mineral in großen Haufen liegen läßt und mit Wasser besprengt; die ablaufende Flüssigkeit enthält Kupfer- und Zinksulphat, und das Kupfer wird durch Cementation aus ihr gewonnen. Fast alle chemischen Fabriken in Frankreich (auch die im Elsaß und in der Schweiz) beziehen ihr Erz aus diesen beiden Gruben; nur diejenigen von Gard und Marseille beziehen es von Mais, wo der Kies 38 bis 42 Proc. Schwefel enthält; einige wenige nordfranzösische Fabriken verwenden belgischen Kies, einige im Süden spanischen Kies.

	1886	1887
Frankreich führte ein . . .	22 172	24 321 Tons Pyrit
und führte aus . . .	23 518	19 615 „ „

Italien besitzt Pyrite an verschiedenen Orten. Diejenigen aus der Provinz Bergamo zeigen nach Wiener Analysen (Wagner's Jahresber. 1879, S. 272):

	Bruch Redolta	Bruch Passivebra	Grube S. Giuseppe	Grube Ballantica
Eisen	36,29	41,72	48,35	36,79
Kupfer	Spur	Spur	0,07	1,69
Zink	Spur	—	0,18	—
Blei	—	—	—	Spur
Silber	—	—	—	0,014
Schwefel	39,32	44,36	30,97	41,56
Arjen	0,53	0,14	—	0,18
Thonerde	2,37	1,28	1,86	1,25
Kalk	5,89	0,88	1,70	0,37
Magnesia	0,66	0,39	0,14	0,10
Kieselsäure	7,16	9,68	10,45	16,40
CO ₂ , O und H ₂ O (als Differenz)	7,78	1,55	6,28	1,646
	100,00	100,00	100,00	100,00

Im Val d'Aosta befinden sich mehrere Gruben, von denen einige stark arsenhaltigen Kies führen. Diejenigen von Brosso bei Ivrea, der Firma Sclopis e Cia. gehörig, welche zur Zeit 20 000 Tons im Jahre liefern, enthalten sehr wenig Arsen. Eine Sorte davon enthält 48 bis 49 Proc. S und 0,2 Proc. As, die andere fast 50 Proc. S und Spuren von As. Es ist zu explosiv, um in Form von Stücken gebrannt zu werden, aber sehr gut in Form von Schliech.

Schwedischer Pyrit von Fahlun, variiert von 43 bis 48 Proc. Schwefel. Er ist nur in sehr beschränkten Quantitäten nach England importirt worden. Das Erz wird beim Gewinnen von Kupfererzen nebenbei erhalten, und soll in enormen Quantitäten existiren; jedoch in Folge der Transportschwierigkeiten lohnt sein Export nicht. Es soll sich übrigens gut brennen.

Analysen von schwedischem Pyrit.

	Pattinson	Browell und Marreco
Schwefel	43,70	38,05
Eisen	39,01	42,80
Kupfer	0,60	1,50
Blei	0,12	—
Zink	2,57	—
Kalk	0,85	—
Magnesia	0,69	—
Arjen	Spur	—
Unlösliches	11,66	12,16
Sauerstoff als Fe ₂ O ₃	0,22	—
Wasser	0,20	{ Sauerstoff und Verlust } 5,49
	99,62	
		100,00

In Norwegen finden sich sehr reiche Lager sowohl von kupferfreiem (armem) als von kupferhaltigem Pyrit. Von den vielen dort existirenden Gruben haben alle diejenigen eingehen müssen, welche ein Erz von 35, 38 und 40 Proc. Schwefel producirten. Dagegen haben sich einige der reicheren, selbst kupferarmen Erze dauernd im Verbrauch erhalten, weil sie sehr gutartig beim Brennen sind, sich leicht entzündend und die Hitze gut halten, nicht leicht schlacken u. Sie sind meist sehr hart und schwer zu zerkleinern.

Die bedeutendsten Gruben sind die von Ytteroen, welche über Drontheim exportiren; sie liefern 6000 bis 8000 Tons jährlich. Andere Gruben sind 30 englische Meilen von Drontheim, im Hardanger Fjord, bei Bergen u. Als Schwefelerz ist der norwegische Kies meist beliebter (ausgenommen die schwierigere Zerkleinerung), denn als Kupfererz; die Kupferhütten verhütten die Abbrände davon nicht sehr gern. Ein großes Vorkommen von Pyrit mit 45 Proc. S und 3 Proc. Cu befindet sich zu Vigsnæs und wird (oder wurde) von einer in Antwerpen domicilirten Gesellschaft ausgebeutet. Der norwegische Kies enthält sehr wenig Arsen.

Analysen von norwegischem Pyrit.

	Pattinson		Mac Culloch	
	von Ytteroen	von Drontheim	I.	II.
Schwefel	44,50	50,60	46,15	38,17
Eisen	39,22	44,62	44,20	32,80
Kupfer	1,80	Spur	1,20	1,10
Zink	1,18	1,34	2,10	2,32
Blei	—	Spur	—	—
Kalk	2,10	Spur	—	—
Kohlenaurer Kalk	—	—	2,55	11,90
Magnesia	0,01	Spur	—	—
Kohlensaure Magnesia . .	—	—	—	1,08
Kohlen Säure	1,65	—	—	—
Arsen	—	—	—	Spur
Unlösliches (kieselig) . .	9,08	3,15	3,20	12,20
Sauerstoff als Fe_2O_3 . .	0,45	—	—	—
Wasser	0,17	0,20	0,40	0,25
	100,16	99,91	99,80	99,82

Spanien und Portugal besitzen die größten bekannten Lagerstätten von Pyrit, welcher kupferhaltig ist, und sich zugleich durch sein sehr gutartiges Verhalten beim Brennen auszeichnet, so daß man die Ofen dabei viel weniger tief als früher hat bauen können, und bedeutend weniger Arbeit damit hat. Das Lager, welches erst seit dem Jahre 1855 wieder ausgebeutet wird, ist schon den Römern und vor ihnen den Phöniciern und Karthagern bekannt gewesen, wovon sich vielfache Spuren vorgefunden haben. Es wurde aber bis zu jener Zeit nur

an den Stellen ausgebeutet, wo es am kupferreichsten war. Sämmtliche Lagerstätten (Schönichen, Dingl. Journ. 170, 448, Wagner's Jahressb. j. 1863, S. 195) liegen in einer Zone von 5 Leguas Breite, die sich parallel der Sierra Morena von der Westgrenze der Provinz Sevilla über das südlich von jenem gelegene Hügelland hin durch Portugal bis an das Atlantische Meer erstreckt, und eine Längenausdehnung von ungefähr 30 Leguas besitzt. Es herrschen dort im Allgemeinen Thonschiefer und krystallinische Schiefer, aber parallel mit dem granitischen Gebirgszuge der Sierra Morena haben Felsitporphyre und Quarzite die Schieferschichten aus einander gedrängt, und nur in der Nähe solcher Durchbrüche finden sich die Kieselagerstätten. Die Form der Lagerstätten ist sehr ähnlich der des Rammelsberger Erzstockes bei Goslar; es sind große linsenförmige Einlagerungen im metamorphischen Thonschiefer, die bei einer Mächtigkeit von 20 bis 36 Fächter eine Längenausdehnung von 170 bis 260 Fächter erreichen. Die ganze Lagerstätte ist angefüllt mit reinem Kies, ohne irgend welche für das Auge wahrnehmbare Gangmasse; an einigen Orten wird derselbe schon 1 bis 2 Fächter unter der Erde unzersezt und in sandigem Zustande angetroffen, so daß er durch Tagebau gewonnen werden kann. An anderen Orten reicht die Verwitterungszone 10 bis selbst 50 Fächter in das Erdinnere. Der Kupfergehalt variiert von $2\frac{1}{2}$ bis 40 Proc., jedoch sind Kiese von über 10 Proc. Kupfer nur in kleinen verticalen Zonen innerhalb der großen Massen vorhanden; nur diese „schwarzen“ Kiese wurden von den Phöniciern und Römern bergmännisch gewonnen. Die Menge des dort vorhandenen Pyrits ist fast unerschöpflich zu nennen, und kann sicher den Bedarf der Menschheit an Kupfer sowohl wie an Schwefel für Jahrtausende decken.

Eigene Chausseen und später zum Theil Eisenbahnen sind angelegt worden, um die Communication mit den Hafenplätzen Huelva, San Lucar de Guadiana und Pomaron zu erleichtern; doch wird noch viel Erz auf dem Rücken von Maulteulen eine Strecke weit transportirt.

Von den vielen Gesellschaften, die sich zur Ausbeutung des dortigen Vorkommens gebildet hatten, sind die meisten durch Fusion u. eingegangen und nur vier oder fünf zurückgeblieben, sämmtlich in englischen Händen. Von diesen ist die kleinste die Buitron Pyrites Company, welche die Gruben von Buitron und Poderosa ausbeutet. Die Tharsis Sulphur and Copper Company besitzt viel umfangreichere Gruben, eine eigene Eisenbahn, eine Verschiffungswerft in Huelva und eine ganze Anzahl Fabriken in England und Schottland zur nassen Verhüttung der ihr wieder zurückgelieferten Kupferabbrände. Das Tharsis-Erz ist sehr gut, aber etwas weich und läßt viel Staub beim Zerkleinern. Die Grube von San Domingos liegt auf portugiesischem Gebiete; ihr Erz ist nach dem Hauptbesitzer als Mason's Erz bekannt, und als das beste unter allen geschätzt, so daß es immer einen Vorzugspreis behauptet. Die letzte, aber größte von allen Gesellschaften ist die Rio-Tinto-Gesellschaft, welche so große Mengen von Pyriten auf den englischen Markt geworfen hat, daß der Preis von 1875 auf 1876 um mehr als ein Drittel wuchs. Auch ihr Erz ist von ausgezeichneter Qualität. Die Gruben von Carpio und Lagunazo in der Provinz Huelva werden noch nicht für den Export ausgebeutet.

Die spanischen (und portugiesischen) Kiese halten nie unter 46 und bis 50 Proc. Schwefel; daneben noch 3 bis $4\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer, welches aber von der großen Mehrzahl der englischen Schwefelsäurefabrikanten nicht mit angekauft, sondern in Gestalt der Abbrände von den Pyritöfen dem Verkäufer in natura zurückgegeben wird. Der Werth des Kupfers (wenn es angekauft wird) wird noch immer nach dem sogenannten Cornish assay festgestellt, d. h. einer nur wenigen in Redruth und anderen Städten in Cornwall anfassigen Probirern genau bekannten dokimastischen Probe, deren große Ungenauigkeit allen Betheiligten vollkommen bekannt ist; sie zeigt z. B. 2 Proc., wenn 4 Proc. nach wirklich chemischer, nasser Analyse vorhanden ist, und aus diesem Unterschiede muß der Käufer die Verhüttungskosten und seinen Profit machen, da der für das Kupfer im Erz nach Cornish assay zu zahlende Preis manchmal höher als der Werth einer gleichen Menge gediegenen Kupfers ist. Dieses merkwürdig irrationelle System hat noch nicht erschüttert werden können.

Ein ähnliches Verhältniß, wie in England, ist seit einigen Jahren in Deutschland eingetreten, wo ebenfalls eine Anzahl von Schwefelsäurefabrikanten spanische Kiese (namentlich Rio Tinto) verarbeiten, ihre kupferhaltigen Rückstände aber sämmtlich an die Duisburger oder Hamburger Kupferhütte abgeben. Auch die Fabriken zu Oker verarbeiten solche Kiese, welche an Ort und Stelle auf Kupfer verhüttet werden.

Die Erze der drei Hauptgesellschaften stehen sich in ihrer Zusammensetzung sehr nahe. Analysen derselben sind folgende:

	Pattinson				Claudet (San Domingos)	Mac Gilloch (San Domingos)
Schwefel	48,00	49,60	44,60	49,30	49,00	49,80
Eisen	40,74	42,88	38,70	41,41	43,55	42,88
Kupfer	3,42	2,26	3,80	5,81	3,20	2,26
Blei	0,82	0,52	0,58	0,06	0,93	—
Zink	Spur	0,10	0,30	Spur	0,35	0,10
Kalk	0,21	0,18	0,14	0,14	0,10	0,18
Magnesia	0,08	Spur	Spur	Spur	—	—
Thallium	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
Arsen	0,21	0,28	0,26	0,31	0,17	0,28
Unlösliches (Kieselsäure)	5,67	2,94	11,10	2,00	0,63	2,94
Sauerstoff (als Fe_2O_3) .	0,09	0,15	0,23	0,25	1,07	—
					(auch mit and. Metallen)	
Wasser	0,91	0,95	0,17	0,05	0,70	0,95
	100,15	99,86	99,88	99,93	100,00	99,39

Manche Sorten des spanischen Kiesel sind unter den Fabrikanten als „explosiv“ oder „detonirend“ berüchtigt, weil sie in den Ofen kurze Zeit nach dem Anzünden unter lauten Detonationen decrepitiren und dabei so viel feines Pulver geben, daß die Röhren in Kurzem sich verstopfen und verschlacken. Der

Grund dieser detonirenden Eigenschaften ist noch nicht ganz aufgeklärt, dürfte aber wohl auf einem Wassergehalte des Erzes (vielleicht von Zeolithen herrührend) beruhen ¹⁾.

Folgende Analysen zeigen die Durchschnitts-Zusammensetzung der drei Hauptsorten:

	Rio Tinto			S. Domingo		Tharfis
	(Gemenge)	(Garen)	(Nivita Min.)	(Parrinien)	(Bartlett)	(Bartlett)
S	48	50,7	49	49,9	49,80	47,50
Fe	40	41,3	43,55	41,41	43,55	41,92
Cu	3,42	3,5	3,20	2,46	3,20	4,21
Pb	0,82	—	0,93	0,98	0,93	1,52
Zn	Spur	—	0,35	0,44	0,37	0,22
As	0,21	—	0,47	0,55	0,47	0,38

Fulton (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 296) giebt eine ausführliche Beschreibung der Entfernung des Arsens bei der örtlichen Behandlung von spanischem Pyrit auf Cementkupfer.

Nach Hjelt beträgt der durchschnittliche Arsengehalt der spanischen Kiese 0,91 Proc.

Nach Wimmer (Fischer's Jahressb. 1883, S. 257) betrug im Jahre 1880 die Gesamutförderung von Pyrit in Südspanien und Portugal:

Rio Tinto-Grube	1 000 000 Tons
Tharfis-Grube	480 000 "
S. Domingo-Grube	280 000 "
Grandola-Grube	20 000 "
Audere Gruben	220 000 "
	2 000 000 Tons

Neuerdings ist eine neue Grube von nicht kupferhaltigem Pyrit zu Aguas Teñidas von der Société Maritime et Commerciale zu Antwerpen eröffnet worden. Dieser Pyrit ist sehr reichhaltig und rein; Analyse:

Fe	46,60 Proc.	As	Spuren
S	53,15 "	Cu	"
SiO ₂	0,20 "	Se, Ag, Au	"

Nach neueren Analysen geht der Schwefelgehalt zuweilen auf 51½ Proc. zurück.

Dieser Kies wird sowohl in Stücken wie auch als Pulver geliefert und brennt leicht bis 0,5 Proc. ab, so daß die Abbrände, welche 68,5 Proc. Eisen, dabei aber kein Kupfer, Phosphor, Blei und Zink enthalten, für den Hohofen-proceß sehr werthvoll sind. Angeblich wird der jährliche Absatz bald auf

¹⁾ Nach Mount (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 674) enthält der explosive Pyrit aus der Coishen Kupfergrube bei Scull Harbour, Grafschaft Cork (Irland), eingeschlossenes Kohlendioxyd und Wasser.

200 000 Tons gestiegen sein, was auch leicht glaublich ist, da viele große Fabriken in Europa und selbst in Amerika sich diesem Pyrit zugewendet haben.

Die Vereinigten Staaten von Amerika sind sehr reich an Pyrit. Die wichtigsten gegenwärtig abgebauten Gruben sind die folgenden (nach den Mineral Resources of the United States, Jahrgänge 1883 bis 1887). In New Hampshire: die Milangruben, Coos County. Das Erz ist sehr schön und wird in zwei Qualitäten von folgender Beschaffenheit verkauft:

	Nr. 1	Nr. 2		Nr. 1	Nr. 2
S	46,0	35,0	SiO ₂	6,2	25,5
Cu	3,7	5,0	Zn	4,0	8,0
Fe	40,0	30,5	As	0	0

Nr. 1 ist am meisten gesucht, aber auch Nr. 2 brennt sehr gut und ist leicht verkäuflich. Zur Gewinnung des Kupfers und Silbers bestehen Hüttenwerke.

Im Staate New York: in Hermon, County St. Lawrence, wurden 2000 Tons von 38 Proc. Schwefelgehalt gefördert. Eine Grube in Ulster County mit 39 procentigem Erz war erschossen.

In Massachusetts: die Gruben der Davis Company zu Charlemont sind nur 200 km von New York, im Mittelpunkte eines Eisenbahnnetzes, gelegen. Das Erz enthält 48,5 Proc. Schwefel und keine Spur von Arsen, Antimon oder Kobalt, wenig oder kein Zink, Blei und Calcium, 1,5 Proc. Kupfer, 45,3 Proc. Eisen und unter 3 Proc. Kieselsäure. Es ist körnig, leicht von Hand zu brechen und brennt bis 3 Proc. ab. 1884 wurden etwa 30 000 Tons davon in vier Fabriken gebrannt.

In Virginien: Arminius Copper Mines Co. und Sulphur Mines Co., beide in Louisa County gelegen. Das Erz enthält 49,5 Proc. S, 0,5 Proc. Cu, 43,5 Proc. Fe, 6,4 Proc. SiO₂ u. Förderung 1885: 13 000 Tons. Enthält eine Spur Arsen; die daraus dargestellte Säure 0,008 Proc. As.

In Georgia: Dallas Mine, Paulding County; das Erz enthält 40 Proc. S, 2,75 Proc. (zuweilen bis 11 Proc.) Cu, 8 Proc. SiO₂, kein As.

Die Abwesenheit von Arsen in den meisten der bisher geförderten amerikanischen Pyrite ist bemerkenswerth.

Die Förderung von Pyrit in Amerika betrug:

1882 . . .	12 000 Tons	1887 . . .	52 500 Tons
1883 . . .	25 000 "	1888 . . .	54 331 "
1884 . . .	35 000 "	1889 . . .	erheblich mehr
1885 . . .	40 000 "	1890 . . .	97 706 Tons
1886 . . .	55 000 "	1891 . . .	111 050 "

Im Jahre 1882 gab es in den Vereinigten Staaten nur 2 Werke, welche Pyrit brannten; 1885 waren es schon 19 (Boston und Ostbezirk 6, New Yorkbezirk 7, Philadelphia 2, Baltimore und Südstaaten 3, Westbezirk 1), mit einem Gesamtverbrauch von 91 400 Tons, wovon ein Theil aus Spanien und Portugal eingeführt wurde. Im Jahre 1886 wurden im Ganzen 112 000 Tons verbraucht, wovon etwa die Hälfte eingeführt wurde. Nach den amtlichen „Mineral

Resources“ für 1887, S. 609, war eine erhebliche Steigerung des Verbrauches von Pyrit nicht zu erwarten, weil viele Fabrikanten die mit dem Wechsel von Schwefel auf Pyrit verbundene Mühe und Sorgfalt trotz der Geldersparniß scheuten!

Nach meinen an Ort und Stelle gemachten Erhebungen erklärt sich allerdings der Umstand, daß die meiste Schwefelsäure in Amerika noch immer aus sicilianischem Schwefel und spanischem Schwefelkies statt aus einheimischem Schwefelkies gemacht wird, größtentheils erstens daraus, daß letzterer durch Landtransport sehr vertheuert wird und der Rieschwefel z. B. in New York und Philadelphia nur etwa 25 Proc. billiger als sicilianischer Schwefel ist, zweitens daraus, daß die Qualität des amerikanischen Rieses, wie er aus den Gruben geliefert wird, oft sehr ungleich ausfällt.

Einfuhr von fremdem Pyrit nach den Vereinigten Staaten (Engin. and Mining Journal 1891, p. 45, 1892, p. 48):

1881 . . .	11 927 Tons	1887 . . .	60 000 Tons
1882 . . .	29 818 „	1888 . . .	81 000 „
1883 . . .	35 811 „	1889 . . .	100 000 „
1884 . . .	44 250 „	1890 . . .	115 000 „
1885 . . .	50 000 „	1891 . . .	130 000 „
1886 . . .	60 000 „		

In Canada sind zwei Gruben, die Albertmine und die Crownmine. Gerade diese haben den ersten in den Vereinigten Staaten gebrannten Kies geliefert. Das Erz enthält 40,0 Proc. S, 35,0 Proc. Fe, 4,0 Proc. Cu und 20,0 Proc. SiO₂. Förderung im Jahre 1885 35 000 Tons, 1890 etwa 50 000 Tons.

Statistik der Förderung und des Verbrauches von Pyrit auf der ganzen Erde.

(Nach Mineral Resources of the United States 1886, p. 657.)

L ä n d e r	Verbraucht zur Säurefabrikation im Lande selbst Tons	Eingeführt zur Säurefabrikation Tons	Ausgeführt zur Säurefabrikation Tons
Spanien und Portugal . . .	—	—	711 419
Großbritannien	36 500	592 000	—
Frankreich	182 700	67 200	—
Deutschland	132 000	73 000	—
Belgien	28 000	—	22 000
Schweden und Norwegen . .	—	—	46 000
Vereinigte Staaten	55 000	57 000	—
Canada	—	—	37 000

Die Gesamtmenge der im Jahre 1886 zur Darstellung von Schwefelsäure verbrauchten Menge Pyrit belief sich mindestens auf 1 265 000 Tons (wo- bei die allein auf über eine Million Tons anzuschlagende Menge Pyrit, welche in Spanien gleich an den Gruben abgeröstet wird, gar nicht eingerechnet ist).

E. K. Muspratt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 405) macht folgende Angaben über die im Liverpooleer Bezirk für den Schwefel im Pyrit gezahlten Preise (angegeben „per unit“, d. h. mit dem Procentgehalt zu multipliciren, um den Preis für die Tonne von 21 Ctr. gleich 1067 kg herauszubekommen).

		Preis pro Einheit S Pence			Preis pro Einheit S Pence
	Jahr			Jahr	
	1861 . . .	10,85		1870 . . .	6,5
	1862 . . .	9,625		1871 . . .	7,25
	1863 . . .	8		1872 . . .	7,5
	1865 . . .	9		1873 . . .	7,5
Januar	1866 . . .	9,5		1876 . . .	5,5
März	1866 . . .	11,02		1877 . . .	4,5
Januar	1868 . . .	10,04		1878 . . .	4,5
Juni	1868 . . .	9,5	Januar	1879 }	5,75
October	1868 . . .	8	bis December	1884 }	
Januar	1869 . . .	7		1885 }	3 bis 3,5
Juni	1869 . . .	8		bis 1887 }	

Zur Zeit (1892) ist der Preis noch unter 3 Pence pro Einheit.

Werthverhältniß der geringhaltigen gegenüber den reichhaltigen Kiesen.

Es ist nicht zu verwundern, daß die reichen und zugleich gutartigen spanischen Kiese und die ihnen ähnlichen Sorten überall, wo sie überhaupt sich Eingang verschaffen konnten, die armen Kiese aus dem Felde geschlagen haben. Ein Kies von 35 Proc., wie der von Wicklow, hat selbst für gleiches Schwefelgewicht einen viel geringeren Werth als ein 45 procentiger; erstens muß der Brechlohn und der Lohn für die Abwartung der Ofen in beiden Fällen sich auf das Bruttogewicht beziehen, also auf den Schwefelgehalt viel mehr bei armem Kiese als bei reichem betragen, und zweitens findet sich unter sonst gleichen Umständen ebenso viel unverbrannter Schwefel in den Abbränden. Wenn dieser z. B. 5 Proc. ausmacht, so

beträgt dies bei 35 procentigem Pyrit $\frac{35}{5} = 7$, bei 45 procentigem nur $\frac{45}{5} = 9$

des Ganzen; es ist also das ins Auge zu fassende Verhältniß nicht 35 : 45 = 7 : 9, sondern 30 : 40 = 3 : 4. Ferner gilt dasselbe, wie vom Arbeitslohn, auch für die Anlage und Reparaturkosten, und endlich, da gerade die armen Kiese gewöhnlich nur wenig Kupfer halten, auch für die Kosten zur Entfernung der Abbrände. Wo also nicht etwa das Abrüsten nur eine vorbereitende Operation für metallurgische Behandlung und der Schwefel somit ganz Nebensache ist, da wird man den schwefelarmen Kiesen möglichst aus dem Wege gehen.

Analyse des Schwefelkieses.

Bei der Analyse von Pyriten für technische Zwecke kommt in erster Linie nur ihr Gehalt an Schwefel in Betracht, und es ist daher in bei Weitem den meisten Fällen nur üblich, den Schwefelgehalt, allenfalls auch noch den Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen. Bei solchen Pyriten, welche später auch auf Kupfer zu verarbeiten sind, kommt selbstredend auch dieses in Anschlag; wo jedoch, wie dies in der Mehrzahl der Fabriken der Fall ist, das Kupfer gar nicht von den Schwefelsäurefabrikanten mit angekauft, vielmehr die Abbrände dem Lieferanten zurückgegeben werden, da wird ebenfalls die Bestimmung des Kupfers in den chemischen Fabriken in der Regel als unnütz unterlassen. Die Beschränkung auf eine Bestimmung des Schwefelgehaltes kann jedoch nur da statthaben, wo es sich um Pyrite von bekannten Fundstätten handelt, deren allgemeine Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen erforscht sind, und bei denen es also nur auf den Gehalt an dem Hauptbestandtheil, den Schwefel, ankommen kann. Absolut nöthig ist eine Schwefelbestimmung, wenn der Pyrit jedesmal nach dem Schwefelgehalt bezahlt wird, wie es sicher am rationellsten scheint. In England wird nicht nur jede Schiffsladung, sondern jede aus dieser an verschiedene Fabrikanten abgegebene Partie für sich untersucht, indem nach rationellen, allbekannten Methoden in Gegenwart von Agenten des Verkäufers in der Fabrik während oder nach der Ablieferung ein großes Durchschnittsmuster gezogen, gehörig verkleinert und reducirt und in beiderseitig versiegelten Flaschen einem gewöhnlich schon im Ablieferungscontracte genannten Handelsanalytiker zugesendet wird, auf dessen Zeugniß hin der Schwefelgehalt bis zum viertel Procent hinab bezahlt wird. Wenn z. B. ein Abschluß für Pyrit zu 6^d „pro Unit“ gemacht wird, so bedeutet dies, daß für jedes bei der Analyse gefundene Procent Schwefel die Einheitssumme von 6^d pro Tonne gezahlt wird; also z. B. bei 48 $\frac{1}{4}$ Proc. Schwefel: $48\frac{1}{4} \times 6^d = 24 \text{ sh. } 11\frac{1}{2} \text{ d. pro Tonne.}$ Man rechnet übrigens dabei allgemein die Tonne zu 21 Centner, statt 20 Centnern, oder, in anderen Worten, man giebt dem Käufer eine Gewichtsreduction von 5 Proc. zu Gute.

Als analytische Methode für Bestimmung des Schwefels wird gegenwärtig wohl meistens die Aufschließung des Pyrites auf nassem Wege durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser angewendet; im Einzelnen gehen aber die Verfahren etwas auseinander. Die Aufschließung wurde früher häufig bewirkt nach der Vorschrift von Fresenius durch rothe, rauchende Salpetersäure; diese ist freilich nicht immer leicht ganz schwefelsäurefrei zu erhalten, und unangenehm zu manipuliren. Man hat daher öfters statt derselben chlorsaures Kali mit Salzsäure, oder, noch besser, mit Salpetersäure von 1,36 specif. Gew. angewendet. Am besten, sichersten und billigsten habe ich immer Königswasser (bereitet aus 1 Thl. rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Thln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,4 specif. Gew.) gefunden. Das höchst fein gepulverte und gebeutelte Mineral (das Pulvern sollte zunächst im Stahlmörser oder durch Zerschlagen mit dem Hammer in Papier, dann in einer Mattschale, nicht in einem Porcellan- oder Steingutmörser, wie vielfach in England, ausgeführt werden) wird dann mit

circa 50 Thln. dieses Königswasser übergossen, und, wenn nicht sofort eine Reaction eintritt, auf dem Wasserbade sacht erwärmt, bis eine lebhafte Reaction beginnt, worauf man sofort das Becherglas vom Wasserbade entfernen muß; erst wenn die Reaction wieder sehr schwach geworden ist, stellt man das Becherglas wieder auf das Wasserbad, und findet meist nach höchstens 10 Minuten, daß die Aufschließung eine vollständige ist. Selbstredend muß die Operation in einem geräumigen Becherglase, besser noch in einem Erlenmayer'schen Kolben vorgenommen werden, welche mit einem Trichter oder Uhrglase bedeckt sind, um keinen Verlust durch Ueberspritzen zu haben, und man muß unter einem Dunstabzuge arbeiten, wegen der massenhaft sich entwickelnden sauren Gase. Sollte die Aufschließung auch nach längerem Erwärmen nicht vollständig sein, so müßte man etwas mehr Königswasser zusetzen, und wieder erwärmen; meist wird es jedoch von zu grobem Pulvern herrühren, und man kann dann die Analyse nicht leicht zu Ende führen. Bei dieser Art der Aufschließung, welche sehr schnell und sicher vor sich geht, tritt die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von Schwefel höchst selten ein.

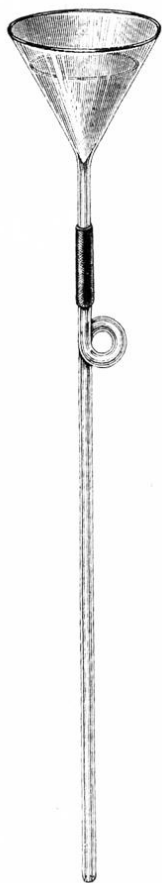
Im Aufschließungsrückstande wird man, neben Kieselsäure und Silicaten, nur allenfalls etwas Blei oder Barium, beide als Sulfate, haben. Obwohl ihr Schwefel auf diese Weise nicht mitbestimmt wird, so thut das nichts zur Sache, da er ohnehin für den Fabrikanten keinen Werth hat. Bleisulfat ist in concentrirten Säuren ziemlich löslich, wird aber durch die spätere Behandlung größtentheils abgeschieden.

Man muß nämlich jedenfalls sämmtliche vorhandene Salpetersäure zerstören oder entfernen, weil bekanntlich die Bestimmung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen erheblich zu hohe Resultate liefert. Man dampft also das Ganze mit einem Ueberschuß von Salzsäure im Wasserbade ¹⁾ zur Trockniß ein, wobei zugleich sämmtliche etwa löslich gewordene Kieselsäure in unlösliche Form übergeführt werden wird, übergießt die Masse mit ein wenig mehr starker Salzsäure, und wenn beim schwachen Erwärmen damit keine gelben Dämpfe und kein Geruch nach salpetrigen Producten entstehen, so verdünnt man mit heißem Wasser und filtrirt die klare Lösung vom Rückstande ab. Man muß sich dabei hüten, zu viel Salzsäure anzuwenden, weil das Bariumsulfat in concentrirten Säuren in der Hitze nicht ganz unlöslich ist; auf der anderen Seite muß genug Säure da sein, um sämmtliche Eisensalze aufzulösen, worüber man durch die Farbe und das sonstige Verhalten des Lösungsrückstandes in keinem Zweifel gelassen werden wird. Die klare Lösung wird zu vollem Sieden erhitzt, und in sie während des Siedens eine ebenfalls heiße Lösung von Bariumchlorid gegossen, und zwar am besten, damit man nicht einen zu großen Ueberschuß anwende, eine abgemessene Menge einer concentrirten Lösung von bekanntem Gehalte, welche jedenfalls mehr als genügt, um alle vorhandene

¹⁾ Bei einiger Vorsicht kann man auch ein Sandbad anwenden, was sehr fördert, wenn man nur das Gefäß augenblicklich wegnimmt, sobald die Masse eingetrocknet ist; es kann sich dann noch keine Schwefelsäure verflüchtigt haben. Am sichersten ist, zuerst so weit wie möglich auf dem Wasserbade und zuletzt auf dem Sandbade oder auf Asbestpappe abjudampfen.

Schwefelsäure zu fällen. Wenn man auf die angegebene Weise verfährt, so wird man finden, daß das Bariumsulfat sich immer in ganz kurzer Zeit vollständig, mit Hinterlassung einer völlig klaren Flüssigkeit, absetzt, und daß absolut nichts davon durch das Filter geht, wenn man nur ein mäßig gutes Filterpapier anwendet. Es ist durchaus nicht nöthig, das Absitzen längere Zeit dauern zu lassen; wenn so operirt wird, wie angegeben, tritt auch eine nach-

Fig. 4.



trägliche Trübung des Filtrates nie ein. Man kann also, was die Arbeit außerordentlich beschleunigt und namentlich in Fabriken von Wichtigkeit ist, die fast siedend heiße Flüssigkeit 20 bis 30 Minuten nach dem Füllen auf das Filter bringen. Die Bunsen'sche Filtrirvorrichtung mit Absaugen durch eine Wasserluftpumpe ist dafür ein wenig zu stark wirkend; dagegen bedient man sich mit vorzüglichem Erfolge eines schon vor vielen Jahren von Piccard angegebenen einfachen Hilfsmittels, welches auch für andere Fälle bei analytischen Operationen ausgezeichnete Dienste leistet, nämlich eines durch ein Kautschukröhrchen an den Trichter angefügten Verlängerungsrohres mit einer, einen zusammenhängenden Strahl befördernden, schlingenartigen Biegung (Fig. 4). Der gerade Theil desselben unterhalb der Schlinge darf etwa 20 bis 25 cm lang sein; das Filter muß dicht an die Wand des Trichters angedrückt werden, damit keine Luft eingesaugt werde. Bei Anwendung dieser nicht so gewaltsam wie die Wasserluftpumpe saugenden Vorrichtung läuft die Flüssigkeit, so lange nicht zu viel Niederschlag auf dem Filter ist, in zusammenhängendem Strahle durch.

Uebrigens braucht man selbst diese Vorrichtung gar nicht, wenn man gute, im Winkel von 60° geneigte Trichter mit nicht zu weitem Ablaufrohr hat, und wenn man das Filter so einsetzt, daß nach dem Anfeuchten keine Luftblasen zwischen ihm und der Trichterwand zurückbleiben; dann wird die heiße Flüssigkeit stets das ganze Trichterrohr anfüllen und sehr schnell ablaufen.

Man gießt zunächst nur die klare Flüssigkeit, so weit irgend möglich, von dem dicht zusammengesetzten, körnigen Niederschlage ab, übergießt diesen mit siedendem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, kocht einen Augenblick auf, und wird nach zwei Minuten wieder decantiren können. Dies wiederholt man, jedoch ohne weiteren Zusatz von Salzsäure, noch zwei- oder dreimal, spült dann den Niederschlag auf das Filter und wird schon nach ganz kurzem Auswaschen das Filtrat völlig neutral und frei von aufgelösten Stoffen finden. Man trocknet dann das Filter, verbrennt dasselbe nach Absonderung des Niederschlages, am besten gleich im seitlich geneigten Platintiegel selbst, giebt den Niederschlag hinzu, glüht nicht zu heftig und berechnet für 100 Thle. des gefundenen Bariumschwefels 13,734 Schwefel. Das geglühte Bariumsulfat soll nicht zu-

sammengebacken sein, soll beim Anfeuchten nicht alkalisch reagiren, und beim Erwärmen mit etwas verdünnter Salzsäure und Filtriren kein Barytsalz in Lösung gehen lassen.

Gewöhnlich zeigt es sich, selbst wenn die Lösung vor der Fällung ziemlich stark sauer war, daß der Niederschlag durch mitgerissenes Eisenoxyd oder basisches Ferrisulfat gelblich gefärbt ist, welches sich auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht aus ihm entfernen läßt. Obwohl dies die Anwesenheit einer Verunreinigung im Bariumsulfat erweist, welche das Endergebniß zu hoch ausfallen lassen sollte, so zeigt es sich doch in der Wirklichkeit, daß die Ergebnisse zu niedrig sind. Die Ursache dieses scheinenden Widerspruches sind von Zanna¹⁾ und Richards erforscht worden (Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 321), welche fanden, daß in Gegenwart von Eisen sich ein Bariumeisen-sulfat niederschlägt, welches beim Glühen langsam einen Theil seiner Schwefelsäure abgibt. Wenn das Glühen außerordentlich lange fortgesetzt wird, kann der so entstehende Irrthum ein volles Procent Schwefel oder noch darüber ausmachen; aber ich habe gezeigt (ebendaf. 40, 239 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 473), daß bei der gewöhnlichen Arbeitsweise der Irrthum 0,18 Proc. nicht übersteigt, weshalb die oben von mir beschriebene Methode immer anwendbar bleibt, wo nicht die vollste Genauigkeit erfordert wird und wo schnell gearbeitet werden soll. Westmoreland (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 84) behauptet sogar, daß die Ergebnisse meiner älteren mit denen meiner neueren Methode (s. u.) vollkommen übereinstimmen; doch muß ich dem widersprechen.

Wo die größtmöglichste Genauigkeit und Vermeidung von Fehlern erfordert wird, also z. B. bei der Untersuchung eines einen großen Posten vertretenden Durchschnittsmusters, da wird es nothwendig, den störenden Einfluß des Eisens zu entfernen. Dies kann sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege geschehen. Der trockene Weg wird von Fresenius empfohlen (Ztschr. f. anal. Chem. 16, 335). Er schreibt vor: Aufschließen des Pyrits durch Schmelzen mit 20 Thln. einer Mischung von 2 Thln. trockenem, völlig schwefelsäurefreiem Natriumcarbonat und 1 Thl. eben solchem Kaliumnitrat, Einleiten von Kohlensäure in die Lösung zur Fällung des Bleies, Kochen des Rückstandes mit Sodablösung und dann mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Abdampfen damit zur Austreibung der Salpetersäure, worauf wie gewöhnlich weiter verfahren und mit Chlorbarium gefällt wird. Dieses Verfahren ist viel umständlicher und langwieriger, als die unten beschriebene nasse Methode, und verursacht starken Angriff der anzuwendenden Platintiegel. Ein Nachtheil desselben ist es auch, daß dabei nicht nur der Schwefel des Eisen- und Kupfersulfurets, sondern auch derjenige des Bleiglanzes und Schwerspathes mit bestimmt werden, welche für die Schwefelsäurefabrikation vollkommen nutzlos sind ¹⁾. Auch kann man nicht so gut Leuchtgas zum Aufschließen anwenden, weil dessen Schwefelgehalt einen Irrthum verursachen kann; deshalb werden besonders zu diesem Zwecke construirte Spirituslampen vorgeschrieben. Dies kann man allerdings vermeiden, wenn man den Platin-

¹⁾ Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Bleisulfat vergl. meine Mittheilung in Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 96.

tiegel nicht in einem Drahtdreieck, sondern in einem entsprechenden Loch eines Stückes Asbestpappe aufhängt, wo dann die Verbrennungsproducte des Gases seitlich abgeführt werden.

Hayes hat in sehr undeutlicher Weise [Wagner's Jahreshb. f. 1875 (21), 292] eine Aufschließungsmethode für Pyrit mit alkoholischem Natron und Kalk beschrieben, deren Vortheile in keiner Weise in die Augen springen.

Fahlberg und Kles (Ver. d. deutsch. chem. Ges. II, 1187) empfehlen, das Schwefelmetall mit Natrium (mindestens 25 g auf 0,1 g Schwefel) in einem Silbertiegel zu schmelzen, auszulaugen, im Filtrat die niederen Oxydationsstufen des Schwefels mit Bromwasser zu oxydiren und mit Chlorbarium zu fällen.

Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 329) erhitzt den Pyrit mit einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Magnesia auf dunkle Rothgluth, laugt die Masse mit Wasser aus, leitet Kohlensäure ein und bestimmt die Schwefelsäure auf gewöhnlichem Wege. J. Pattinson (ebend., p. 724) zeigte, daß dieses Verfahren genau dieselben Resultate wie das meinige giebt (natürlich nur bei Abwesenheit von Bleiglanz und Schwerspath, was gegen Clark's Verfahren spricht).

Angeichts des Umstandes, daß eine nasse Aufschließungsmethode viel bequemer als eine trockene ist, habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, welches auch auf nassem Wege den durch die Gegenwart von Eisen verursachten Irrthum vermeidet. Dieses Verfahren wurde zuerst in der Ztschr. f. anal. Chem. 1880, S. 419 beschrieben, und ist seitdem sehr allgemein zu Handelsanalysen von Pyrit angewendet worden. Die von Jannasch und Richards (Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 321) gegen mein Verfahren gemachten Einwürfe sind von ihnen selbst zurückgezogen worden (ebend., 40, 236), und sind vollkommen widerlegt worden durch Versuche, welche in meinem Laboratorium von zwei unabhängigen Beobachtern angestellt wurden (Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 473). Daher darf das jetzt zu beschreibende Verfahren als das genaueste der bekannten für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit angesehen werden, wo es wünschbar ist, den Schwefel des Bleiglances und Schwerspathes nicht mit zu bestimmen; zugleich ist es sehr leicht und schnell auszuführen, wenn die folgenden Anweisungen genau beachtet werden.

Etwa 0,5 g Pyrit werden mit 10 cem einer Mischung von 3 Vol. Salpetersäure und 1,4 specif. Gew. und 1 Vol. starker Salzsäure, beide natürlich vollkommen frei von Schwefelsäure, in der oben beschriebenen Weise aufgeschlossen, so daß kein Verlust durch Spritzen stattfindet. Man erwärmt von Zeit zu Zeit, bis die Aufschließung beendet ist, dampft auf dem Wasserbade und schließlich auf Asbestpappe u. dergl. zur Trockniß ein, setzt 5 cem Salzsäure zu, verdampft nochmals (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entstehen sollten), setzt 1 cem Salzsäure und 100 cem heißes Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht mit heißem Wasser. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann außer Kieselsäure und Silicaten die Sulfate von Barium, Blei und selbst Kalk enthalten, deren nutzloser Schwefel absichtlich vernachlässigt wird. Filtrat und Waschwässer werden mit Ammoniak, unter Vermeidung eines größeren Ueberschusses, gesättigt, und 10 Minuten bei mäßiger

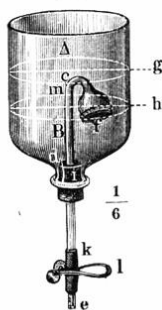
Wärme digerirt; die Flüssigkeit sollte bis zuletzt sehr deutlich, nicht nur schwach, nach Ammoniak riechen. (Anderenfalls kann der Niederschlag basisches Ferrisulfat enthalten.) Der Niederschlag von Eisenhydroxyd wird noch warm abfiltrirt, unter Anwendung eines Trichters mit einem Winkel von genau 60° , und einem nicht zu weiten Abflußrohre, welches von der ablaufenden Flüssigkeit vollkommen gefüllt wird, oder mit einem Piccard'schen Rohre (S. 44) oder aber einer Filterpumpe. Das Filtrirpapier sollte hinreichend dicht, aber schnell wirkend sein; das Filter muß an der Trichterwand genau anliegen, so daß zwischen Papier und Glas kein Canal bleibt. Zuerst gießt man die heiße Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und spült diesen dann mit siedendem Wasser auf das Filter. Das Auswaschen wird mit heißem Wasser in der Art fortgesetzt, daß jedesmal der ganze Niederschlag vollständig zu einem Brei aufgerührt wird, und sich keine Canäle bilden. Bei Beobachtung dieser Vorschriften kann das Auswaschen in einer halben bis einer Stunde beendet sein, und bleibt keine Spur von Schwefelsäure im Niederschlage. Das Gesamtvolum im Filtrat und Waschwässern braucht 200 bis 250 ccm nicht zu überschreiten, so daß man nicht durch Eindampfen zu concentriren braucht, was allerdings geschehen muß, wenn das Volum über 250 ccm steigt. Das Ende des Auswaschens wird angenommen, wenn 1 ccm bei Zusatz von Chlorbarium auch nach einigen Minuten kein Opalisieren zeigt. (In besonders wichtigen Fällen empfiehlt es sich zur Controle, den Eisenoxydniederschlag zu trocknen, mit reiner Soda zu schmelzen, mit Wasser auszulangen und die Lösung nach dem Ansäuern mit Chlorbarium zu versetzen, welches keine Trübung hervorrufen soll.) Die klare Flüssigkeit, welche nunmehr sämtliche Schwefelsäure in Verbindung mit Ammoniak enthält, wird mit reiner Salzsäure in sehr geringem Ueberschuß angesäuert, zum Sieden erhitzt, der Brenner entfernt, und 20 ccm einer zehnprocentigen Lösung von Chlorbarium, die man vorher erhitzt hat, zugegossen. Diese Menge, welche jedenfalls für 0,5 g Pyrit ausreicht, wird in einem mit einer Marke versehenen Reagircylinder ungefähr abgemessen und gleich in demselben erhitzt. Man sehe darauf, keinen allzu großen Ueberschuß von Chlorbarium anzuwenden, weil dann die Resultate bis um 1 Proc. zu hoch ausfallen können. Nach erfolgtem Zusatz läßt man die Flüssigkeit eine halbe Stunde stehen, worauf der Niederschlag vollkommen abgesetzt sein sollte. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und das Auswaschen durch Decantiren mit siedendem Wasser fortgesetzt, wie auf S. 44 angegeben, wo auch das Glühen des Niederschlages beschrieben ist. Der geglühte Niederschlag soll vollkommen weiß und im Zustande von losem Pulver sein; 1 Gewthl. desselben ist gleich 0,13724 Schwefel. Die Genauigkeit meiner neuen Methode und die vollkommene Uebereinstimmung der Ergebnisse (bei reinen Erzen) mit der trockenen Aufschließungsmethode von Fresenius ist von Pattinson bestätigt worden, welcher zugleich auf die weitaus größere Bequemlichkeit meiner Methode hinweist (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 21).

Manche Chemiker ziehen dem von mir vorgeschriebenen Säuregemisch eine Lösung von Brom in Salzsäure vor, aber ich habe dieses Reagens nicht vortheilhaft gefunden. Drown (Chem. News 43, 89) erhitzt den Pyrit mit Natronlauge von 1,25 specif. Gew., setzt vorsichtig Brom im Ueberschuß zu, säuert mit Salzsäure an und verdampft zur Trockniß.

Der Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat durch Gewichtsanalyse ziehen Manche die Titrirung mit Normallösung von Chlorbarium vor. Dies ist zuerst von Wildenstein empfohlen worden (Ztschr. f. anal. Chem. **1**, 432); später, im Besonderen gerade für Pyrit, von Teschemacher und Smith (Chem. News **24**, 61 und 66; vergl. auch Glendinning und Edger, ebendas., S. 140). Obwohl dieses Verfahren, trotz einer gegenheiligen Aeußerung, ganz sicher nicht genauer als die Gewichtsanalyse, und in den meisten Händen weniger genau als diese ist, und obwohl es wohl nur von wenigen Chemikern in wichtigen Fällen angewendet wird, so wollen wir es doch hier beschreiben, da es in vielen Fabriken zur Bestimmung des Sulfats in Nohsoda und zuweilen auch zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit, Blende, Kösstrückständen u. dergl. für innere Fabrikzwecke angewendet wird.

Man kocht die Flüssigkeit in einer Porcellanschale, setzt Chlorbariumlösung aus einer Bürette zu und filtrirt von Zeit zu Zeit einige Tropfen (mit einem Glasrohr entnommen) durch ein ganz kleines Filterchen auf eine Glasplatte mit schwarzer Unterlage, auf welche eine Anzahl Tropfen von verdünnter Schwefelsäure und andererseits von Chlorbarium aufgesetzt sind. Wenn das Filtrat noch mit einem Chlorbariumtropfen eine auf dem schwarzen Grunde leichter sichtbare Trübung giebt, so wirft man das Filterchen in die Porcellanschale zurück und

Fig. 5.



setzt mehr Chlorbariumlösung aus der Bürette zu, probirt wieder u. s. f. Man hört auf, wenn ein filtrirter Tropfen sowohl mit Schwefelsäure als mit Chlorbarium eine ganz leichte Trübung giebt. Die Arbeit wird sehr erleichtert, wenn man die von Wildenstein angegebene, in Fig. 5 dargestellte Vorrichtung anwendet. Die angesäuerte Lösung wird in ein Gefäß A geschüttet, bestehend aus einer Flasche mit abgesprengtem Boden u. dergl., durch deren Stopfen eine gebogene Röhre B durchgeht, welche unten mit einem Quetschhahn l, oben mit einem abwärts gebogenen Trichter f endigt. Der letztere, welcher Glockenform haben muß, ist verschlossen mit zwei Scheiben Filtrirpapier und einem über Alles gebundenen Stückchen Leinengaze, und die Flüssigkeit muß über dem Ganzen stehen. Diese Vorrichtung gestattet es, nach Belieben einige Tropfen klarer Flüssigkeit abzu ziehen, welche man in ein Reagenrohr laufen läßt und mit einem Tropfen Chlorbariumlösung versetzt. Natürlich muß man erst einige Cubiccentimeter aus dem Rohr B entnehmen und nach A zurückgießen, ehe man das eigentliche Proöbchen entnimmt, und nach der Probe muß man die Flüssigkeit immer wieder nach A zurückgießen. Wenn man zufällig den Endpunkt der Reaction überschritten hat, setzt man einige Cubiccentimeter titrirter Schwefelsäure zu und zieht deren Betrag nachher wieder ab.

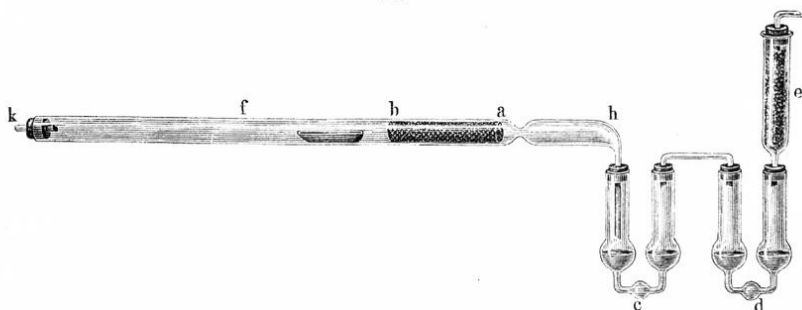
E. und J. Beringer (Chem. News **59**, 41) titriren mit Chlorbarium nach Zusatz von Natriumacetat in Essigsäure.

In den Lehrbüchern von Fresenius und Mohr sind verschiedene andere volumetrische Methoden zur Bestimmung von Sulfaten beschrieben von Carl Mohr, Ad. Clemm, Wildenstein (2. Meth.), Schwarz, Pappenheim;

aber sie sind complicirter und nicht genauer als die directe Titrirung mit Chlorbariumlösung, wie sie eben beschrieben worden ist. Wir geben daher hier nur eine dieser Methoden, welche nützlich zu sein scheint. Wilsing (Chem. Ind. 1886, S. 25) setzt zu der neutralen Lösung eines Sulfates, welche in einer Porcellanschale kocht, eine 4procentige Lösung von Chlorbarium von genau bekanntem Gehalt, dann einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphthalein und eine 2procentige Lösung von Soda; sowie das letzte Chlorbarium als BaCO_3 niedergeschlagen ist, wird die Flüssigkeit roth, so daß die Soda als Maß für die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure dient. Wenn die zu prüfende Lösung sauer oder alkalisch reagirt, muß man sie vorher durch Soda oder Salzsäure genau neutralisiren, ebenfalls unter Anwendung von Phenolphthalein.

L. W. Andrews (Chem. Zeit. Rep. 1889, S. 39) arbeitet mit Bariumchromat, so daß er schließlich freie Chromsäure mit Natriumthiosulfat aus-
titriren kann.

Verschiedene Methoden sind zur Bestimmung des nutzbaren Schwefels von Schwefelerzen vorgeschlagen worden, d. h. desjenigen Antheils, welcher in
Fig. 6.



Form von SO_2 und SO_3 verflüchtigt werden kann. W. G. Mixer (Amer. Chem. J. 2, 396) verbrennt den Pyrit im Sauerstoffstrom und leitet die Dämpfe in ein Gemenge von Brom und wässriger Salzsäure. Einen ähnlichen Weg empfiehlt Zulkowsky (Fischer's Jahresh. 1881, S. 160) auch für Gasreinigungsmasse. Letztere enthält stets Sägespäne, Theer und wechselnde Mengen von Kalk, welcher bei der Verbrennung Schwefel zurückhält, so daß eine Bestimmung des Gesamtschwefels für praktische Zwecke nutzlos ist. Der dazu benutzte Apparat, Fig. 6, enthält ein 60 cm langes Verbrennungsrohr, das bei a verengt ist und am Ende in eine lange, nicht zu dünne und schließlich abwärts gebogene Röhre ausgezogen ist. Zwischen a und b befindet sich eine Schicht Platinasbest von 20 bis 25 cm Länge, und 7 oder 10 cm davon entfernt kommt ein Porcellanschiffchen mit etwa 0,4 g Gasreinigungsmasse oder Pyrit. Das Ende k ist mit einem Sauerstoffgasbehälter verbunden. Die Absorption der Dämpfe erfolgt in den beiden Dreifüß-Röhren c und d von 8 cm Höhe und der mit Glaswolle gefüllten Röhre e. Die Absorptionsflüssigkeit wird dargestellt durch Auflösung von 180 g (mit Alkohol von Sulfaten gereinigtem) Kali in Wasser, Zusatz von 100 g Brom unter Abkühlung und Verdünnung auf 1 Liter.

30 cem hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* sollte damit benetzt sein. Zuerst erhitzt man das Röhrenstück zwischen *a* und *b*, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff durchleitet; dann erhitzt man das Schiffschen von rechts nach links zu, zuletzt das Rohr bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muß viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, daß irgend welche SO_2 der Absorption entgehen könnte. So lange als bei *h* ein Beschlag entsteht, muß man ihn mit einem Bunsenbrenner in die Vorlage treiben. Wenn dies aufhört (meist nach etwa einer Stunde), ist der Versuch beendet. Man nimmt dann die Vorlagen ab, wäscht sie aus und gewinnt die in *h* zurückbleibende Säure durch mehrmaliges Auffangen von Wasser. Alle Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, zur Zersetzung des unterbromigsauren Kalis erhitzt, nach Bedarf concentrirt und die Schwefelsäure in gewöhnlicher Art durch Chlorbarium ausgefällt.

Man kann die Methode von Mixer und Zulkowsky viel bequemer machen, wenn man in den Vorlagen Wasserstoffsuperoxyd anwendet und die darin zurückgehaltene Schwefelsäure entweder gravimetrisch oder alkalimetrisch bestimmt. Im ersteren Falle muß man natürlich den Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an Schwefelsäure, im letzteren die schon vorher vorhandene Acidität kennen.

Zannausch (Z. f. prakt. Ch. [2] 40, 237) erhitzt Pyrit in einer Mischung von Luft oder Sauerstoff mit Salpetersäuredämpfen und absorbiert die Dämpfe von SO_2 und SO_3 in Bromwasser. (Man muß beachten, daß vor der Bestimmung der Schwefelsäure alle Salpetersäure ausgetrieben werden muß, weil sonst das Bariumsulfat hartnäckig Nitrat zurückhält.)

Graeger (Dingl. polyt. Journ. 241, 53) erhitzt Pyrit mit metallischem Eisen, zersetzt das entstehende FeS mit verdünnter Salzsäure und titriert das entweichende H_2S durch Einleiten in Jodlösung. Treadwell (Berl. Ber. 24, 1937) hat diese Methode weiter ausgearbeitet und auf andere Sulfide ausgedehnt. Man kann bei derselben den Schwefelwasserstoff natürlich auch nach Eliasberg (Zeitschr. f. analyt. Ch. 1887, S. 240) in Wasserstoffsuperoxyd auffangen und die gebildete Säure alkalimetrisch bestimmen.

Rasche Bestimmungsmethoden für Schwefel und Pyrit sind vielfach vorgeschlagen worden, jedoch ist keine derselben genau genug für Handelsanalysen, und manche derselben nicht einmal brauchbar zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden.

Die sogenannte mechanische Schwefelkiesprobe von Anthou (Dingl. polyt. Journ. 161, 115) ist zu roh und unzuverlässig auch nur für ganz ungefähre Bestimmungen; man soll in einer Glasröhre den Unterschied zwischen 8 g zusammengerütteltem feinem Pulver von reinem Schwefelkies, dann von 8 g feinem Quarzpulver beobachten, das entsprechende Röhrenstück in 50 Theile theilen und ein zu prüfendes Kieserz danach bis auf 2 Proc. bestimmen können, wenn man wieder 8 g davon in die Röhre bringt.

In den Freiburger Fabriken mengt man, nach Schwarzenberg, 1 g fein geriebenen Kies mit 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat und ebensoviel Salpeter, schmilzt das Gemenge in einem kleinen eisernen Schälchen in einem rothglühenden

Muffelofen zusammen, löst es in heißem Wasser auf und filtrirt in ein Becherglas, in dem sich Salzsäure zur Sättigung der überschüssigen Soda befindet. Dann läßt man kurze Zeit kochen und bestimmt die Schwefelsäure darin durch titrirte Chlorbariumlösung. Es handelt sich also hier nur um eine trockene Aufschließung nach längst bekannter Methode gegenüber der nassen mit Königswasser. Nach Liebig (Post, Techn. chem. Anal., 2 Aufl., 1, 677) soll diese Methode schnell und leicht auszuführen und für Fälle geeignet sein, wo keine große Genauigkeit erfordert wird.

Nach Pelouze (Compt. rend. 53, 685; Ann. de chim. et de phys. [3] 63, 415; Wagner's Jahresber. f. 1861, S. 148) soll man den fein gepulverten Pyrit mit chlorsaurem Kali, Kochsalz und einer genau gewogenen Menge von Natriumcarbonat mengen und glühen, wobei man sich eines eisernen Löffels bedienen kann. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, ausgewaschen und die nicht in Sulfat verwandelte Soda auf alkalimetrischem Wege bestimmt. Dieses Verfahren wird in französischen Werken noch bis in die neueste Zeit hinein empfohlen, trotzdem viele Chemiker seine Ungenauigkeit constatirt und zum Theil seine Fehlerquellen nachgewiesen haben, wie Barreswil, Bottomley, Bocheroff, Lunge und besonders Kolb (Notes sur l'essai des pyrites de fer, 1869; bei Hasenclever a. a. O. S. 164). Kolb fand die Fehlerquelle einerseits in der Bildung von Natriumsilicat, andererseits in der Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von Eisenoryd in Chlor, Sauerstoff und Aetkali. Rene, in des Verfassers Laboratorium von H. Rey gemachte Versuche zeigen ebenfalls, daß die Methode unrichtig ist, selbst wenn man den von Pelouze angegebenen „constanten Fehler“ von 1 bis 1,5 Proc. in Rechnung zieht. Namentlich ist es kaum möglich, mechanischen Verlust durch Spritzen bei der Schmelze zu vermeiden.

Dies wird allerdings vermieden bei der von Kolb (J. pharm. chim. [IV] 10, 401) für Pyritabbrände vorgeschlagenen Methode. Er erhitzt 5 bis 10 g Erz mit 5 g reinem Natriumcarbonat in 50 g Kupferoryd 15 Minuten in einer Eisenschale auf dunkle Rothgluth, unter Umrühren, laugt die Masse aus und bestimmt die nicht verbrauchte Soda auf volumetrischem Wege. Die in des Verfassers Laboratorium vorgenommenen Versuche zeigten, daß kein Spritzen eintritt, aber daß man nicht zu lange erhitzen darf, um die Bildung von Silicaten zu vermeiden. Die Auslaugung der großen Masse von Kupfer- und Eisenoryd ist langwierig und die Methode ist durch den Verbrauch von 50 g Kupferoryd für jeden Versuch etwas kostspielig; auch sind die Ergebnisse nicht besonders gut (s. u.).

Die beste Methode zur Analyse von Abbränden ist die von J. Watson (J. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 305). Man mischt 2 bis 3 g davon mit 1 bis 2 g Natriumbicarbonat von bekanntem Titer, erhitzt das Gemisch 5 bis 10 Minuten in einem Nickel-, Porcellan- oder Platintiegel mittelst einer kleinen Bunsenflamme, rührt und erhitzt nochmals 15 Minuten mit etwas stärkerer Flamme, behandelt mit heißem Wasser, filtrirt und wäscht aus. Die Lösung wird mit Salzsäure und Methyloorange titirt; der Titerverlust gegenüber dem ursprünglichen Gehalt des Bicarbonats ist ein Maß für das gebildete Sulfat. Die entweichende Kohlen-

säure hält die Masse porös; Spritzen tritt nicht ein und die Auslaugung der geringen Masse geschieht leicht und schnell.

In des Verfassers Laboratorium angestellte Versuche (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 239) zeigten, daß Watson's Verfahren mit den Resultaten der genauen Gewichtsanalyse vollkommen übereinstimmende Zahlen giebt, während nach Pelouze's Verfahren selbst bei Abbränden die Ergebnisse zu niedrig ausfielen und auch Kolb's Verfahren nicht zuverlässig war.

Bestimmung der anderweitigen Bestandtheile von Pyriten.

Gewöhnlich genügt es, den Schwefelgehalt eines Pyrits zu bestimmen, wenn dessen Natur sonst bekannt ist. Wenn man dagegen mit einem Pyrit von unbekannter Zusammensetzung zu thun hat, so ist zur Beurtheilung seines Werthes für die Schwefelsäurefabrikation eine vollständige, nach den gewöhnlichen Regeln der Mineralanalyse ausgeführte Bestimmung aller seiner Bestandtheile unerlässlich. Wenn z. B. der Pyrit kohlen-sauren Kalk erhält, so wird dieser beim Rösten eine äquivalente Menge von Schwefelsäure binden; war Gyps von Anfang an vorhanden, so wird dessen Schwefelsäure auch von der gefundenen Menge des Schwefels abzurechnen sein. Wenn Blei beim Aufschließen in Lösung gegangen ist, so wird man rechnen müssen, daß eine ihm äquivalente Menge Schwefel verloren geht, und ganz ebenso ist dies mit dem Zink der Fall, weil die Sulfate dieser beiden Metalle sich bei der Temperatur des Pyritofens so gut wie gar nicht zersetzen. Häufig wird man auch auf Arsen prüfen müssen, und selbst Kieselsäure kann von Wichtigkeit sein, einmal, weil man bei viel Kieselsäure „explosive“ Eigenschaften des Pyrits (s. S. 37) befürchten muß, und zweitens, weil im Falle von kupferhaltigem Pyrit die Kieselsäure bei größerer Menge den Werth der Abbrände verringert. Selbst auf Silber und Gold wird manchmal im Pyrit durch analytische Methoden gefahndet (s. z. B. in Bezug auf Gold Chemical News 26, 63; 34, 94, 132, 152, 172), aber man kann nicht sagen, daß dadurch der Handelswerth der Pyrite irgendwie beeinflusst wird.

Jedenfalls können wir hier nicht auf die Bestimmung dieser Substanzen eingehen, nicht einmal auf diejenige des Kupfers¹⁾, obwohl in den meisten Fällen dasselbe einen großen Theil des Werthes eines Pyrits ausmacht. Ich verweise im Besonderen auch noch auf das von mir im Auftrage des Vereins der deutschen Sodafabrikanten herausgegebene „Taschenbuch für Sodafabrikation etc.“. Wir machen nur mit Arsen eine Ausnahme, weil für die Bestimmung desselben im Pyrit besondere Methoden ausgearbeitet worden sind, welche sich in den gewöhnlichen Handbüchern nicht vorfinden.

Das zu Freiberg angewendete (von Reich ausgearbeitete) Verfahren ist folgendes. Man digerirt etwa 0,5 g fein gepulverten Pyrit in einem Porcellan-tiegel, der mit einem Uhrglase bedeckt ist, bei mäßiger Wärme mit concentrirter

¹⁾ Eine ungemein ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Kupfer im Pyrit, namentlich auch den „Cornish assay“, ist von Westmoreland gegeben worden (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 49); Kritik darüber ebenda, S. 277.

Salpetersäure, bis der Rückstand hellfarbiger und der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden ist. Hierauf erhitzt man den Tiegel auf dem Sandbade bis zur Verjagung des Säureüberschusses, aber nicht bis zur Trockniß, setzt 4 g Soda dazu, trocknet auf dem Sandbade vollständig aus und erhitzt, bis der Inhalt des Tiegels 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen gewesen ist. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser und filtrirt; das Filtrat enthält alles Arsen als arsensaures Natron. Man säuert mit Salpetersäure an, erwärmt zwei Stunden auf dem Sandbade zur Austreibung aller Kohlensäure, setzt eine genügende Menge Silbernitrat zu und neutralisirt sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der rothbraune Niederschlag von arsensaurem Silber wird filtrirt, gewaschen, getrocknet, so gut wie möglich vom Filter abgenommen, das Filter in einer Muffel eingeäschert, der Niederschlag und eine genügende Menge Probirblei zugegeben und das Silber durch Cupellation bestimmt. 100 Thle. Silber entsprechen 23,15 Thln. Arsen.

Peroxy M. McCay hat diese Methode ungemein vereinfacht (Chem. News 48, 7), indem er den Ueberschuß des Silbers nach Volhard's Methode bestimmt. Später (Amer. Chem. Journ. 8, Nr. 2) empfiehlt er als noch besser, das Ag_3AsO_4 in verdünntem Ammoniak aufzulösen und entweder das Silber in der Lösung nach Volhard's Methode mit Rhodanammonium zu bestimmen, oder einzudampfen, zu trocknen und den Rückstand in einer dünnen Platinschale zu wägen. — Wenn man das Arsen als As_2S_3 niederschlagen will, was sonst eine langwierige Operation ist, so empfiehlt McCay (Amer. Chem. J. 9, Nr. 3 und 10, Nr. 6), die Lösung in einen Kolben mit gut passendem Stopfen zu gießen, mit HCl anzusäuern, mit frisch gekochtem Wasser beinahe ganz aufzufüllen, H_2S bis zur Sättigung einzuleiten, den Stopfen einzusetzen und zu befestigen und das Ganze in einem Wasserbade eine Stunde lang zu erhitzen. Aldann wird alles Arsen als Pentasulfid niedergeschlagen sein, welches keinen freien Schwefel enthält.

Clark (J. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 352) empfiehlt folgende Methode als besonders geeignet zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Arsen in an Schwefel reichem Pyrit. Man mischt 3 g Pyrit in einem Platintiegel mit 12 g einer Mischung von gebrannter Magnesia und Aetznatron, erhitzt 10 Minuten bei mäßiger Hitze, zieht die gesinterte Masse mit kochendem Wasser aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an (wobei sich viel H_2S entwickelt), kocht einige Minuten und sättigt mit H_2S , welches alles Arsen als Sulfid niederschlägt. Den Niederschlag wäscht man, extrahirt das Schwefelarsen mit Ammoniak, verdampft die Lösung zur Trockne, löst in starker Salpetersäure auf und bestimmt das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia, oder, wie oben beschrieben, mit Silberlösung. Oder aber man reducirt die geglühte Masse nach Neutralisation mit Salzsäure durch Kupferchlorür, destillirt die Lösung langsam in Wasser, und wiederholt dies zweimal mit starker Salzsäure, wodurch alles Arsen als AsCl_3 übergeht und entweder durch H_2S niedergeschlagen oder mit Jod titirt werden kann. Clark weist auf die Nothwendigkeit hin, alle Reagentien sorgfältig auf Arsen zu prüfen, wovon er 0,02 Proc. selbst im künstlichen Aetznatron fand.

Es sei noch auf die Verfahren von Mahusen (Chem. Ztg. 11, 692) und von H. Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1884, S. 34) verwiesen.

3. Andere Schwefelmetalle.

Der eigentliche Schwefelkies hat so gut wie gar keine anderweitige Verwendung, abgesehen eben von seiner Bedeutung als Rohmaterial der Schwefelsäurefabrikation, und er wird fast ausschließlich speciell für diesen Zweck gefördert. In manchen Fällen kann allerdings der Röstrückstand auf Eisen verarbeitet werden, was aber immer Nebensache bleibt. Bei dem kupferhaltigen Schwefelkiese steht die Sache schon so, daß der Schwefelgehalt desselben nur einen Theil, aber allerdings einen wesentlichen Theil seines Werthes ausmacht. Wie die Preisverhältnisse des Kupfers stehen, würde die Verhüttung von daran so armen Erzen, als die, um welche es sich hier handelt, nicht lohnen, abgesehen von dem unerträglichen „Hüttenrauche“ bei der unvermeidlichen Röstung, wenn der Grundpreis solcher Erze nicht ein sehr mäßiger wäre, und dies ist eben nur dadurch ermöglicht, daß die Schwefelsäurefabrikanten einen Theil des Preises bezahlen, was sie auch ganz gut können, da die kupferhaltigen Pyrite gewöhnlich gerade zu den gutartigen gehören, was ihr Verhalten im Pyritofen betrifft, und dem Schwefelsäurefabrikanten im Verhältnisse ihres Schwefelgehaltes ebensoviel werth sind, als die besten kupferfreien Pyrite.

Anders steht es nun freilich mit den meisten anderen geschwefelten Erzen, welche in der Hüttenpraxis vorkommen, also der Zinkblende, dem Bleiglanz, den vielen gemischten Erzen, welche die obigen Mineralien neben Eisenkies und Kupferkies enthalten, den reicheren Kupferkiesen selbst und endlich den sogenannten „Hüttenproducten“ oder „Steinen“, Bleistein, Kupferstein zc. Auch diese bedürfen zu ihrer metallurgischen Verwerthung einer Röstung, wobei sich schweflige Säure entwickelt; aber die Verhältnisse liegen dabei anders, als bei einem guten Eisenkiese, ob derselbe einige Procente Kupferkies enthalte oder nicht. Im Allgemeinen sind alle diese Erze und Producte viel ärmer an Schwefel als die gewöhnlichen guten Pyrite, und sind schon darum schwieriger in solcher Weise zu rösten, daß die Röstgase nützlich verwendet werden können, weil die Wärmeentwicklung durch Verbrennung ihres eigenen Schwefels nicht mehr hinreicht, um den Proceß lebhaft zu unterhalten. Es mußte eine äußere Veranlassung dazu kommen, um die betreffenden Hütten mächtiger anzuspornen, an eine Verwerthung der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure zu gehen, und diese lag in den Verwüstungen, welche durch den „Hüttenrauch“ in der Umgebung der Hütten weit und breit angerichtet wurden. Die dadurch verursachten Entschädigungsforderungen, Proceße und Maßregeln der Behörden machten es schließlich den Hütten an sehr vielen Orten unmöglich, in der alten Weise fortzuarbeiten, und obwohl es anfangs den Anschein hatte, als könne man die schweflige Säure in diesem Falle gar nicht oder nur mit pecuniärem Verlust zu Schwefelsäure condensiren, so ist doch die Technik dahin gelangt, für die meisten (wenn auch nicht alle) Fälle dieser Art die gestellte Aufgabe zu erfüllen, wesentlich durch Construction verbesserter Röstöfen, wovon im vierten Capitel näher die Rede sein wird. Freilich kann man nicht behaupten, daß das gestellte Problem in seinem

vollen Umfange gelöst worden sei; der Erfolg ist wohl in den meisten Fällen nur ein theilweiser gewesen. In vielen Fällen, wo die Röstung eines einzelnen Erzes unmöglich mit Verwerthung der schwefligen Säure hätte geführt werden können, hat man sich durch Gattirung desselben mit anderen geholfen, wie z. B. die Halsbrücker Hütte bei Freiberg Bleiglanz und Blende mit kiesigen Erzen zusammen röstet und aus den Röstgasen schon 1870 über 8000 Tonnen Schwefelsäure dargestellt hat; über die Production der Okerhütten s. u. Diese eigentlich metallurgische Schwefelsäure wird ganz hauptsächlich in Deutschland, viel weniger in anderen Ländern gewonnen.

Was die als „Hüttenrauch“ entweichende schweflige Säure betrifft, so führt Leplay an (bei Percy, Metallurgy 1862, I, 337), daß in Süd-Wales jährlich gegen 46 000 Tonnen Schwefel als schweflige Säure in die Luft gingen. Daneben gehen aus diesen Hütten Arsen-, Fluor-, Blei- und Zinkverbindungen in die Luft, trotz aller Condensationskammern u. dergl. In der That war die Umgegend von Swansea von allem Pflanzenwuchs fast entblößt, und auch in Freiberg bezahlten die Hütten noch 1864 über 55 000 Mark Entschädigung für durch sie bewirkten Schaden, während nach Einführung besserer Condensationseinrichtungen 1870 nur noch 4783 Mark zu zahlen waren. Uebrigens darf man nicht vergessen, daß schweflige Säure in quantitativ enormen Mengen, wenn auch in viel weniger concentrirtem Zustande, auch in allem Steinkohlenrauche und folglich in der Atmosphäre und dem Regenwasser (noch mehr im Schnee) aller großen Städte vorhanden ist, und daß keine noch so vollkommene „Rauchverbrennung“ diesen Uebelstand beseitigen kann. Weit schädlicher als der durch hohe Schornsteine entweichende und dadurch bald verdünnte Rauch zeigt sich derjenige von Feldziegeleien, Kokesöfen und ähnlichen Feuerungen, welche ihren Rauch in geringer Höhe über dem Boden ausstoßen.

Der englische Sodafabrikinspector Fletcher hat berechnet, daß die zu St. Helens entweichenden Säuredämpfe folgende Beträge ausmachten:

Aus gewöhnlichen Feuergasen . .	800 Tons	wöchentlich,
„ Kupferhütten	380	„
„ Glashütten	180	„
„ Sodafabriken	25	„

Ähnliche Berechnungen sind von Hasenclever gemacht worden (Chem. Ind. 1879, S. 225), der starke Beweise für den durch Steinkohlenrauch an sich angerichteten Schaden geliefert hat.

Im vierten Capitel werden wir die verschiedenen Versuche zur Verwerthung oder wenigstens Verdichtung der beim Rösten von Erzen entstehenden sauren Gase behandeln, und werden hier nur die verschiedenen Classen von Erzen und Hüttenproducten aufzählen, welche zu „Hüttenrauch“ Veranlassung geben, der auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann.

Zinkblende ist wohl das wichtigste Erz dieser Classe. Ungeheure Mengen davon werden jetzt in solcher Weise geröstet, daß die entstehende Schwefligsäure entweder zur Darstellung von Schwefelsäure benutzt oder zu flüssigem Schwefeldioxyd verdichtet wird. Diese Industrie ist hauptsächlich in Oberschlesien, in der

preussischen Rheinprovinz und in den angrenzenden Theilen von Belgien vorkommen, in kleinerem Maßstabe in Süd-Wales und in Amerika.

Die in Stolberg verhüttete Blende enthält etwa 25 Proc., die zu Lethmathe 32 Proc. Schwefel. Ein Eisengehalt der Blende ist schädlich, da sie dann den Schwefel weit schwieriger abgibt (Minor, Chem. Ztg. 1889, S. 1602).

In Freiberg kommt eine schwarze Blende, welcher in nicht unbedeutenden Mengen Schwefelkiese beigemengt sind, für die Schwefelsäurefabrikation zur Verwendung, indem die Stückerze in großen Schachtöfen (Kilns) vorgeröstet werden. Die Abbrände werden alsdann gemahlen und in einem Flammofen ohne Benutzung der schwefeligen Säure fertig geröstet (Häfenclaver, in Hofmann's Ber. über die Fortschr. d. chem. Ind. I, 169).

Kupferkiese und Gemenge von solchen mit Zinkblende, Bleiglanz u. werden schon aus mehreren Orten mit Benutzung der schwefeligen Säure für Bleisammern in Schachtöfen (Kilns) geröstet. So z. B. in Chessy bei Lyon; in Oker am Harz; in Mansfeld; auch in Swansea, wo Gerstenhöfer'sche Ofen dafür gebraucht werden. Auf der Altenauer Silberhütte im Oberbergamtsbezirk Glansthäl wurden im Jahre 1872 4568 Centner Schwefelsäure von 50° B. aus Kupferkiesen (und 6283 Centner von 50° B. aus Bleistein) producirt (Wagner's Jahresh. f. 1874 [20], S. 276). In Freiberg sind zwei Hütten: die Muldener und Halsbrücker Hütte, welche in ähnlicher Weise arbeiten, jedoch nur die schwefelreicheren Erze und Hüttenproducte auf Schwefelsäure benutzen.

Nach Bräuning (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate 1877, S. 132) wurden damals in den Oker'schen Schwefelsäurefabriken jährlich etwa 15 000 Tonnen Erze zur Verarbeitung genommen, nämlich in folgenden Sortimenten:

1. Schwefelkiese etwa	2500 Tonnen
2. Ordinäre Kupfererze	4200 "
3. Melirte Erze	3350 "
4. Reiche Kupfererze, mit Ausschluß der kupferreichsten Sortimente	750 "
5. Kieselige Bleierze	4200 "

Die mittlere Zusammensetzung der Erze Nr. 2 bis 5 ergibt sich aus nebenstehender Tabelle.

Spuren von Quecksilber, Cadmium, Thallium und Selen sind theils in den Erzen, theils in den daraus erhaltenen Zwischenproducten nachgewiesen worden.

Am geeignetsten für die Fabrikation der Schwefelsäure sind, abgesehen von den reinen Schwefelkiesen, die „ordinären Erze“, welche den Schwefel vorzugsweise als FeS_2 enthalten; weniger günstig sind die melirten Erze wegen ihres Gehaltes an Bleiglanz, sowie die reichen Kupfererze wegen des hohen Kupferkiesgehaltes. Von den Bleierzen sind nur die reichlich mit Schwefelkies durchsetzten brauchbar für die Schwefelsäurefabrikation. Der Schwefelgehalt der zu Oker verarbeiteten Erze schwankt zwischen 20 bis 40 Proc. und beträgt im Mittel 30 Proc., wobei jedoch zu bemerken ist, daß der Schwefel des Bleiglanzes als

vollständig unwirksam für die Schwefelsäurefabrikation anzusehen ist; nicht viel günstiger gestaltet sich dies Verhältniß bei vorherrschendem Kupferkies, da dieser einmal weniger concentrirte Gase liefert und zweitens bei der Röstung decrepitirt und zu Pulver zerfällt. Wenn jedoch der Kupferkies nicht mehr als 35 Proc. vom Schwefelkies ausmacht, so schadet er nichts. Ähnlich, aber etwas günstiger verhält sich die Blende; Bleierze, welche 35 Proc. Blende neben 25 Proc. Schwefelkies enthalten, geben noch für den Kammerbetrieb ganz geeignete Gase.

	Bleierze	Melirte Erze	Reiche Kupfererze	Ordinäre Kupfererze
Cu	0,55	5,06	15,66	7,90
Pb	11,79	9,52	4,88	2,17
Ag	0,016	0,016	0,017	0,010
Fe	11,86	16,26	25,32	34,93
Zn	23,86	18,99	7,90	3,71
Mn	2,18	1,75	1,64	1,08
Co + Ni	0,04	0,06	0,04	0,08
As + Sb	0,12	0,12	0,10	0,08
Si O ₂	1,06	1,53	0,87	1,70
Al ₂ O ₃	1,81	2,02	0,94	2,61
Ca CO ₃	3,72	1,91	2,21	2,32
Mg CO ₃	0,89	0,56	0,42	0,74
Ba SO ₄	15,97	13,77	6,66	0,63
S	25,00	27,18	32,89	41,08
Summa	98,866	98,746	99,547	99,04

Die erste Schwefelsäurefabrik zu Oker wurde im Jahre 1841 erbaut; jetzt existirt dort die umfangreichste Production von Schwefelsäure in ganz Deutschland, nämlich 14 Kammerssysteme mit 22500 cbm Inhatt.

Bleiglanz wird bis jetzt wohl nirgends in der Weise verhüttet (abgesehen von solchen Fällen, wo er nur als Gemengtheil mit anderen schwefelreicheren Erzen vorkommt), daß man seinen Schwefel als Schwefelsäure ausbringt. An und für sich enthält reinster Bleiglanz nur 13,4 Proc. Schwefel, geht aber beim Rösten in Bleisulfat über und verliert erst in stärkster Weißgluth einen Theil seines Schwefels als schweflige Säure; obendrein sind die metallurgischen Prozesse, denen er unterworfen wird, nicht der Art, daß andere als sehr arme Gase daraus resultiren könnten. Dieser Gegenstand ist ausführlich von Bode in seinen „Beiträgen zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation“, Berlin 1872, S. 32 bis 33, S. 63 bis 71, erörtert worden, wobei er zu dem Resultate kommt, daß selbst in Mengungen von Bleiglanz mit kiesigen Erzen der Gehalt an ersterem nicht über 18 bis 20 Proc., oder 16 bis 17 Proc. Blei steigen dürfe, wenn man sie noch mit Vortheil in Röstöfen für Schwefelsäure soll abrösten können.

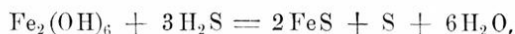
Kupfererzstein wird namentlich im Mansfeldschen auf Schwefelsäure geröstet. Ein solcher aus 34 Proc. Kupfer, 28 Proc. Eisen und 28 Proc.

Schwefel bestehend, giebt nach Bode $5\frac{1}{2}$ Vol.=Proc. schweflige Säure in den Röstgasen und ebenfalls eine hinreichend hohe Temperatur, um mit dem Gloverthurm arbeiten zu können. In sehr vielen Fällen ist es aber bis jetzt nicht gelungen, Kupferstein mit Verwerthung der schwefligen Säure zu rösten.

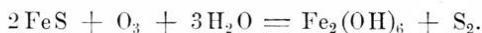
Bleistein wird in Freiberg und im Unter-Harz, wohl auch anderwärts, zur Schwefelsäurefabrikation verwendet, und zu diesem Zwecke in großen, weiten Schachtöfen von $12\frac{1}{2}$ Tonnen Inhalt geröstet. Der Stein verliert dabei die Hälfte seines Schwefelgehaltes und giebt Gase, welche ungefähr 4 bis 6 Proc. (nach Bode 5 bis $5\frac{1}{2}$ Proc.) schweflige Säure enthalten. Die Temperatur ist dabei noch immer so hoch, daß man dabei, nach Bode, noch mit dem Gloverthurm arbeiten kann. In den meisten Fällen (z. B. im Ober-Harz) ist eine nützliche Verwendung des Schwefels von bleiischen Erzen und Hüttenproducten noch nicht möglich geworden.

4. Nebenproducte von anderen Fabrikationen (Gasschwefel, Schwefelwasserstoff etc.).

Gasschwefel, d. h. die bei der Reinigung des Leuchtgases mit Eisenhydroxyd erhaltene schwefelreiche Masse (häufig auch Laming'sche Masse genannt, welche eigentlich etwas Anderes ist und heutzutage fast gar nicht mehr angewendet wird), wird an vielen Orten zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Dieser Schwefel stammt im Grunde auch von Pyriten, nämlich denjenigen, welche der Steinkohle beigemengt sind (vergl. oben) und bei deren trockener Destillation dem dabei producirten Leuchtgas einen Schwefelgehalt, größtentheils in Form von Schwefelwasserstoff, mittheilen. Die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff geschieht fast in allen größeren Fabriken nach dem Verfahren von F. C. Hills, patentirt 1857, nämlich durch eine Mischung von Eisenhydroxyd mit Sägemehl. Dabei entsteht Einfach-Schwefeleisen neben Wasser und Schwefel nach der Gleichung



und wenn die unthätig gewordene Reinigungsmaße der Luft ausgesetzt wird, so geht sie wiederum in Eisenhydroxyd mit weiterer Abscheidung von Schwefel über, nach der Gleichung



Das so reproducirte, allerdings mit Schwefel gemischte Eisenhydroxyd wird von Neuem in den Reinigungskästen angewendet, und auf diese Weise 30- bis 40 mal abwechselnd gebraucht und regenerirt, bis sich der Schwefel darin soweit angehäuft hat, daß die Mischung nicht mehr genügend wirkt; sie wird alsdann durch frische Masse ersetzt, und die unbrauchbar gewordene an die Schwefelsäurefabriken abgegeben.

Nach Phipson enthält eine solche Masse ungefähr

Wasser	14	Proc.
Schwefel	60	"
Organische Substanz, unlöslich in Alkohol	3	"
" " löslich in Alkohol (Ferrocyancalcium, Rhodanacalcium, Rhodanammonium, Salmiak, Kohlenwasserstoffe)	1,5	"
Thon und Sand	8	"
Calciumcarbonat, Eisenoxyd &c.	13,5	"
	100	Proc.

Durch heißes Wasser kann man die Ferrocyan- und Rhodanverbindungen, neben Salmiak, ausziehen, und die zur Trockniß eingedampfte Lösung durch Alkohol in zurückbleibendes Ferrocyancalcium und sich lösende Rhodanverbindungen (neben Chlorammonium) zerlegen.

Nach genaueren Analysen von Davis [Chem. News 29, 30 (1874)] enthielten drei Proben von gebrauchtem Eisenoxyd:

	I.	II.	III.
Schwefel	64,376	62,358	67,956
Eisenhydroxyd	14,421	17,112	15,335
Unlösliches	11,052	5,099	8,304
Feuchtigkeit	2,079	5,387	3,900
Kalk (als CaS)	2,399	—	—
Sägemehl	2,470	1,776	1,002
Calciumcarbonat	[—]	5,135	3,006
Rhodanammonium	2,662	1,324	1,102
Chlorammonium	0,605	—	—
Cyanammonium			
Ferrocyanammonium	—	1,663	—
Berliner Blau	Spur	0,366	Spur
	100,064	100,220	100,605

Diese Muster scheinen von gefällttem Eisenhydroxyd herzurühren, nach den weiteren Analysen von Davis in Chem. News 36, 189 zu schließen, worin auch auf theerige Substanzen Rücksicht genommen ist (s. umstehende Tabelle).

Man sieht aus diesen Analysen, erstens, daß es besser ist, die Masse erst mit Wasser auszuwaschen, um die Ammoniakverbindungen zu entfernen, welche an sich werthvoll sind, und andererseits, wenn sie in die Kammern gelangen, eine große Menge salpetrige Säure zerstören würden; zweitens, daß man in manchen Fällen erhebliche Mengen von Calciumcarbonat vorfindet, welches in den Gasfabriken durch absichtlich oder fehlerhaft zugesetzten Kalk hineinkommen kann, und natürlich eine äquivalente Menge von Schwefel in Form von Gyps binden wird. In der That enthielt auch eine Probe des nach dem Abrosten bleibenden Rückstandes

Unlösliches	33,386
Eisenoxyd	52,399
Calciumsulfat	13,315
Schwefel	0,200

Man muß denjenigen Verunreinigungen, welche durch Bindung von Schwefelsäure einen Verlust verursachen, sowie der an Basen gebundenen Schwefelsäure, die ja auch keinen Nutzen bringt, in der Analyse Rechnung tragen. Man hat dies, nach Davis, früher durch Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, Verdunsten der Lösung, Schmelzen und Wägen des Schwefels gethan; dabei ist aber die Anwesenheit der theerigen Substanz eine Fehlerquelle, und Davis macht jetzt die Bestimmung durch Verbrennung des Schwefels im Luftströme in einer Verbrennungsröhre von böhmischem Glase, Einleiten der gebildeten schwefeligen Säure in einen Absorptionsapparat, welcher mit Normal-Jodlösung gefüllt ist, und Rücktitriren des nicht verbrauchten Jods mit Natriumhyposulfitlösung (Chem. News 36, 190; also ähnlich wie Richter und Zulkowsky, S. 49).

Rückstände herrührend von

	präcipit. $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$	Rasen- eisenarz	Eisenvitriol	„Schlechte Dryde“
Eisenhydroxyd	17,74 — 19,36	15,96 — 26,42	5,04 — 6,84	8,72 — 20,40
Sägespäne	1,98 — 4,72	1,14 — 3,72	1,04 — 3,24	2,16 — 9,76
Calciumcarbonat	0 — 1,04	0 — 1,73	0	0 — 10,36
Ammoniumrhodanür	1,99 — 2,74	0,94 — 1,93	1,98 — 3,41	1,18 — 4,72
Ammoniumferrocyanür	Spuren	Spur — 0,21	0,27 — 0,64	Spur — 0,44
Theerige Substanzen	0,72 — 1,22	0,92 — 1,14	0,72 — 1,18	0,55 — 1,04
Schwefel	62,44 — 67,18	48,76 — 57,44	48,76 — 55,74	32,42 — 42,16
Unlös. in verd. HCl	3,66 — 5,47	9,74 — 11,42	7,82 — 12,68	12,12 — 20,71
Berliner Blau	—	Spur — 0,17	Spur — 1,74	Spur — 0,64
Calciumsulfat	—	—	Spur — 1,43	0 — 3,23
Ammoniumsulfat	—	—	12,78 — 16,72	0 — 1,14
Feuchtigkeit (d. Differenz)	4,72 — 5,76	7,22 — 10,82	7,98 — 9,22	7,49 — 33,41

Das Ab rösten dieses Gasschwefels findet gewöhnlich in Plattenöfen, ähnlich wie sie für Pyritschlack gebraucht werden, statt; sie werden später näher beschrieben werden. Schon 1861 wurden zu Barking Creek an der Themse 2180 Tonnen davon verbraucht, aber man hätte noch viel größere Quantitäten davon erzielen können, denn nach A. W. Hofmann (Report 1862, S. 15) wurden schon damals mindestens 10 000 Tonnen Schwefel im Londoner Leuchtgase entwickelt.

Auch in Frankreich hatte sich um diese Zeit die Verwendung des aus den Gasfabriken stammenden Schwefels schon im großartigen Maßstabe verbreitet; die der Gesellschaft von St. Gobain gehörige Fabrik in Aubervilliers benutzte

nur solchen; ferner thun dies jetzt Seybel & Co. in Piesing und Kunheim in Berlin (Wagner's Jahresber. f. 1864 [X], S. 153; Hasenclever a. a. O. [1875], S. 167).

Die rationelle Behandlung der Gasreinigungsmaße zur Gewinnung von Ammoniaksalzen, Ferrocyanden und Rhodanjsalzen ist in des Verfassers „Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“, 3. Aufl., S. 479, 503, 597, 598 beschrieben. Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß eine ganz vollständige Entfernung der Ammoniaksalze nicht möglich ist, und daß deshalb besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden sollten, um nicht durch die Reaction von NH_3 auf N_2O_3 Verluste zu erleiden.

Der im Sodarückstande in Gestalt von Schwefelcalcium enthaltene Schwefel ist schon oft als Material zur Schwefelsäurefabrikation vorgeschlagen worden, wobei er fast immer zunächst in Gestalt von Schwefelwasserstoff frei gemacht wird. Das einzige erfolgreiche Verfahren dieser Art, dasjenige von Chance, gehört in den Bereich der Sodafabrikation und kann nicht in diesem Bande erörtert werden; nur die Vorrichtungen zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs werden im nächsten Capitel beschrieben werden.

Bornträger (Deutsch. P. Nr. 15757) will die gelben Laugen vom Sodarückstande mit gemahlener, nassen Kiesabbränden behandeln, den niedergeschlagenen Schwefel und das Schwefeleisen abfiltriren, trocknen und in Etagenöfen verbrennen.

(Eisenoxyd in dieser Form ist ein sehr ungenügendes Reagens zur Entfernung des Schwefels aus gelben Laugen u. dergl.)

Ein anonym erfinder hat zur Lösung einer Preisaufgabe der Mühlhauser Industrie-Gesellschaft den Vorschlag gemacht, Schwefelwasserstoff durch in Wasser suspendirtes Eisenhydroxyd zu absorbiren, den Rückstand durch eine Filterpresse zu schiden, zu trocknen und auf Etagenöfen zu verbrennen. Wyß (Bull. Soc. ind. Mulh. 1890, p. 281) hat gezeigt, daß dieser Vorschlag weder neu noch irgend ansichtsreich ist.

Der bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak entstehende Schwefelwasserstoff wird zuweilen zur Schwefelsäurefabrikation verwendet (vergl. Lunge's Steinkohlentheer und Ammoniak, S. 536), jedoch nur ausnahmsweise, da er zu sehr mit anderen Gasen verunreinigt und dabei von sehr ungleicher Concentration ist, so daß seine Verarbeitung auf Schwefelsäure meist keinen Vortheil bringt. Dasselbe gilt von den meisten anderen Fällen, in denen Schwefelwasserstoff als ein Nebenproduct entsteht.

Schweflige Säure entsteht als lästiges Nebenproduct bei vielen anderen Fabrikationsprocessen, als von den schon behandelten, und ist öfters auch hierbei ihre directe oder indirecte Umwandlung in Schwefelsäure vorgeschlagen worden. Die speciellen Fälle, in denen dies versucht worden ist, werden im vierten Capitel behandelt werden.

5. Chilifalpete.

Chilifalpete ist ein etwas verunreinigter Natronsalpete (Natriumnitrat), dessen Eigenschaften im reinen Zustande zuerst beschrieben werden sollen.

Natriumnitrat, NaNO_3 , besteht aus

$$\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{O}) = 31 \quad 36,47 \text{ Proc.}$$

$$\frac{1}{2}(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{54}{85} \quad \frac{63,53}{100,00} "$$

Härte 1,5 bis 2; Volumgewicht 2,09 bis 2,39. In großen Krystallen farblos, durchsichtig, glasglänzend, in kleinen Krystallen weiß und undurchsichtig. Die Krystalle sind Rhomboëder mit den Winkeln $106^\circ 30'$ und $73^\circ 30'$. Schmelzpunkt 316 bis 319° (Carnelly, Journ. Chem. Soc. 1878, 2, 277); bei Rothgluth zerfällt es in Natriumnitrit und Sauerstoff. Sein Gemisch mit Kohle brennt beim Erhitzen unter Funkensprühen ab. Es hat einen kühlenden, bitteren Geschmack. An der Luft ist es in ganz reinem Zustande beständig, aber wenn es nur ganz wenig mit Chloriden verunreinigt ist, zieht es Wasser an und wird feucht. Es ist leicht löslich in Wasser, mit bedeutender Temperaturniedrigung. 1 Thl. NaNO_3 braucht nach Marx 1,58 Thle. Wasser bei -6° , 1,25 Thle. bei 0° , 0,46 Thle. bei 119° zur Lösung. Nach Kopp braucht bei $18,5^\circ$ 1 Thl. NaNO_3 1,14 Thle. Wasser, oder 100 Thle. Wasser lösen 87,72 Thle. des Salzes. Durch Gegenwart von Chlornatrium wird die Löslichkeit vermindert.

Löslichkeitstabelle nach Gerlach bei 20° .

Proc. NaNO_3	Volum- gewicht	Proc. NaNO_3	Volum- gewicht	Proc. NaNO_3	Volum- gewicht
1	1,0065	18	1,1260	35	1,2679
2	1,0131	19	1,1338	36	1,2770
3	1,0197	20	1,1418	37	1,2863
4	1,0264	21	1,1498	38	1,2958
5	1,0332	22	1,1578	39	1,3055
6	1,0399	23	1,1659	40	1,3155
7	1,0468	24	1,1740	41	1,3255
8	1,0537	25	1,1822	42	1,3355
9	1,0606	26	1,1904	43	1,3456
10	1,0676	27	1,1987	44	1,3557
11	1,0746	28	1,2070	45	1,3659
12	1,0817	29	1,2154	46	1,3761
13	1,0889	30	1,2239	47	1,3864
14	1,0962	31	1,2325	48	1,3968
15	1,1035	32	1,2412	49	1,4074
16	1,1109	33	1,2500	50	1,4180
17	1,1184	34	1,2589		

Natriumnitrat kommt an vielen Orten in kleineren Mengen vor; aber die einzigen großen Lager, welche die Welt mit dieser Waare versorgen, befinden sich an der Westküste von Südamerika, in einem früher zu Peru und jetzt zu Chili gehörigen Landstriche.

Dieses Vorkommen und die darauf gegründete Industrie sind namentlich in verschiedenen Mittheilungen von Langbein beschrieben worden (Wagner's Jahresb. 1871, S. 300; 1872, S. 290; 1879, S. 380); auch von Billinghamurst, von dessen (spanisch geschriebenem) Buche Darapsky in der Chem. Ztschr. 11, 752 einen Auszug giebt; vergl. auch einen amerikanischen Consularbericht im Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 664.

Die Salpeterlager finden sich hauptsächlich in der Provinz Tarapacá, zwischen $68^{\circ}15'$ und $70^{\circ}18'$ geographischer Länge und $19^{\circ}12'$ und $21^{\circ}18'30'$ südlicher Breite; auch etwas weiter südlich, besonders bei Antofagasta und Taltal. Sie sind 1821 von Mariano de Rivero entdeckt und seit 1830 ausgebeutet worden. Die Salpeterzone befindet sich in einer Höhe von 1100 m über dem Meeresspiegel. Die gesammte Oberfläche derselben wird von Billinghamurst auf 21 212 Estacas (etwa 60 000 ha) und die daraus gewinnbare Menge von Natronsalpeter auf 1980 Millionen spanische Centner angeschlagen. Das salpeterhaltige Gestein, Caliche genannt, findet sich in Schichten von 0,25 bis zu 1,5 m Mächtigkeit, die nur in seltenen Fällen zu Tage treten. Das darüber liegende Gestein (costra) hat eine Dicke von $\frac{1}{2}$ bis 2 m und besteht vorzugsweise aus einem harten Conglomerat von Sand, Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien. Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; es enthält 48 bis 75 Proc. Natriumnitrat, 20 bis 40 Proc. Chlornatrium und wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid u., sowie unlösliche Erdtheile und organische Substanzen (Guano). Es wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösungskessel gebracht. Diese sind theils offene viereckige Behälter, theils (und besser) geschlossene eiförmige Kessel mit zwei beweglichen Deckeln, oben zum Einfüllen des Caliche, unten zum Entleeren des Rückstandes. Die Masse ruht auf einem durchlöchernten Boden; die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial ganz, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und wurden früher stets durch directen, unter dem falschen Boden einströmenden Dampf erhitzt. Nach $1\frac{1}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden wird die dann genügend mit Salpeter gesättigte Flüssigkeit in Klärbottiche abgelassen; aus diesen fließt sie nach mehrstündiger Ruhe in einen zweiten Klärbottich, wo sie durch halbstündige Ruhe noch mechanisch suspendirtes Kochsalz absetzt, und gelangt dann in flache Krystallisirgefäße. Der Rückstand aus dem Siedekessel, der noch 15 bis 35 Proc. Natronsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch einmal mit frischem Wasser ausgekocht. Die in den Krystallisirgefäßen abgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer großen, dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 cm Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Die Gesamtkosten des Natronsalpeters bis zur Einfuhr nach europäischen Häfen sollen sich nach Langbein im Jahre 1871 auf 8,90 Mark pro Centner belaufen haben, was bei einem Durchschnittspreise von 12 Mark (zeitweise ist derselbe bis 16 Mark und höher gegangen) einen schönen Nutzen läßt.

Die oben beschriebene Art der Auflösung durch directe Dampfeinströmung ist neuerdings durch geschlossene Dampfschlangen u. dergl. ersetzt worden; zugleich wird auf 120 bis 150° erwärmte Luft mittelst Injectoren durch die Flüssigkeit

gepreßt, um die Verdampfung zu vermehren. Auf diesem Wege erhält man stärkere und zugleich reinere Laugen, indem die Menge des Chlornatriums dieselbe in den stärkeren wie in den schwächeren Laugen ist.

Analysen von roher Salpetererde.

	Caliche				Costra
	a.	b.	c.	d.	e.
Natriumnitrat	70,62	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat	1,90	0,73	—	—	—
Natriumjodid	—	—	Spuren	Spuren	—
Natriumchlorid	22,39	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat	1,80	4,56	8,99	9,02	16,64
Kaliumchlorid	—	—	8,55	4,57	2,44
Magnesiumchlorid	—	—	0,43	1,25	1,62
Magnesiumsulfat	0,51	5,88	—	—	—
Calciumsulfat	0,87	1,31	—	—	—
Calciumcarbonat	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure und Eisenoxyd	—	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches	0,92	4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser	0,99	5,64	—	—	—
	100,00	100,00			

Die Analysen a. und b. (a. weißer, b. brauner Caliche) rühren von Nachhattie her (Chem. News 1875, **31**, 263), sind aber einigermaßen verdächtig, einmal wegen völliger Abwesenheit von Kaliumsalzen, zweitens wegen des höchst unwahrscheinlich hohen Gehaltes an Natriumjodat. Dies ist um so auffällender, als Nachhattie zu gleicher Zeit angiebt, daß der Durchschnittsgehalt von fünf Proben Mutterlange 0,56 Proc. Jod, gleich 0,873 Proc. Natriumjodat, ergeben habe, was eher der Wahrheit näher kommen mag. Die Analysen c., d. und e. stammen von B. P. Olivier (Compt. rend., 26. Octbr. 1875).

Das aus den Mutterlaugen des Chilispeters gewonnene Jod bildet jetzt eine der Hauptquellen dieses Stoffes. Beckurts (Arch. d. Pharm. **224**, 333; Techn. Jahresber. 1886, S. 305) fand in allen Sorten von Chilispeter kleine Mengen von chlorfauren und überchlorfauren Salzen.

H. Wagner fand im künstlichen Natronsalpeter (Jahresber. f. 1889, S. 248)

Natriumnitrat	94,03
Natriumnitrit	0,31
Chlornatrium	1,52
Chlorkalium	0,64
Natriumsulfat	0,92
Natriumjodat	0,29
Chlormagnesium	0,93
Borsäure	Spuren
Wasser	1,36
	100,00

Der nach England eingeführte Natronsalpeter, wie ihn die Schwefelsäurefabrikanten verwenden, ist, nach vielen Analysen des Verfassers, viel reiner als obiges Muster. Gewöhnlich garantiren die Verkäufer in England mindestens ein Maximum von 5 Proc. „Refraction“, das heißt Gesamtgehalt aller fremden Bestandtheile, inclusive Wasser; häufig aber 4 und selbst $3\frac{1}{2}$ Proc. Refraction. In der That würde ein englischer Schwefelsäurefabrikant einen Salpeter mit über 3 Proc. Chloriden, wie der von Wagner analysirte, ganz zurückweisen,

Fig. 7.

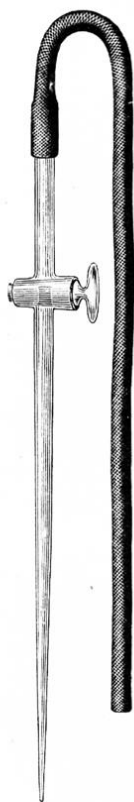
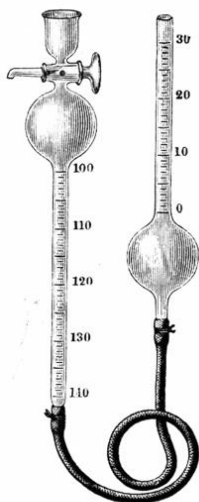


Fig. 8.



weil man mehr als höchstens 1 Proc. darin für unstatthaft hält; die daraus entstehende Salzsäure giebt natürlich mit der Salpetersäure Chlor und seine Verbindungen mit Stickoxyden, und führt zu einem Verlust an den letzteren. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Natronsalpeters „für chemische Fabriken“ dürfte in England sein:

96	Natriumnitrat (inclusive Nitrit, Sodaa zc.),
0,5	Chloride (berechnet als NaCl),
0,75	Sulfate (berechnet als SO_4Na_2),
2,75	Feuchtigkeit.

In den Fabriken bestimmt man den Gehalt des Salpeters meist nur indirect. Man trocknet 10 g in einem Porcellanschälchen scharf aus, wägt wieder, löst auf, bestimmt, wenn nöthig, den Lösungsrückstand, verdünnt auf ein bestimmtes Volum und bestimmt in aliquoten Theilen der Lösung Chlor und Schwefelsäure auf bekannte Weise. Die Summe von Feuchtigkeit, unlöslichem Rückstand, Chlornatrium und Natriumsulfat wird die „Refraction“ genannt und der Rest als reines Natriumnitrat angesehen. Dies kann indessen zu erheblichen Irrthümern führen, wenn z. B. die Waare etwas Kaliumnitrat enthält. Ein Fall dieser Art, wobei ein Irrthum von 2 Proc. verursacht wurde, ist vom Verfasser auf Grund von Mittheilungen des Directors Strooß in Griesheim beschrieben worden (Chem. Ind. 1883, S. 369). Es

ist daher vorzuziehen, eine directe Analyse in folgender Weise vorzunehmen. Man löst eine Durchschnittsprobe, etwa 20 bis 50 g, in ihrem doppelten Gewicht Wasser auf, wobei man sehr mäßig erwärmt. Hiervon wägt man dann eine etwa 0,4 g NaNO_3 entsprechende Menge in einem gewöhnlichen Wägeggläschen, oder in einem Hahnröhre, Fig. 7, wie sie zur Bestimmung von rauchender Schwefelsäure dienen, ab und gießt dieselbe in ein „Kugelnitrometer“, Fig. 8, oder noch besser in das ungraduirte Zeretzungsgefäß eines Lunge'schen „Gasvolumeters“, wie es im nächsten Capitel beschrieben werden wird, bei welchem keine Temperatur- und Druckbeobachtungen erforderlich sind. Das Röhrchen wird nicht ausgespült, was zu

viel Flüssigkeit ergeben würde, sondern naß zurückgewogen. Man zersetzt nun die Lösung mit der genügenden Menge von concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber und bringt das entwickelte Stickoxyd in der im nächsten Capitel zu beschreibenden Weise zur Messung, wo auch eine Tabelle zur Reduction der Ablesungen auf NaNO_3 gegeben ist.

Selbstredend kann man auch irgend eine andere analytische Methode zur Bestimmung des Salpeters anwenden, wie Erhitzen mit Quarzpulver und Beobachtung des Gewichtsverlustes (nicht sehr zu empfehlen), oder Erwärmen mit Eisenvitriol und Zurücktitrirung mit Chamäleon, oder Kochen mit Eisenchlorürlösung und Messung der entwickelten Menge von Stickoxyd, oder Reduction zu Ammoniak (vergl. nächstes Capitel).

Ein großes Lager von Kalisalpeter ist bei Cochabamba in Bolivien gefunden worden (Zacc, Compt. rend. 99, 84). Dasselbe besteht aus 60,7 Proc. Kaliumnitrat, 30,7 Proc. Borax, etwas Kochsalz und 8,6 Proc. organischer Substanz. Wenn man die Salzmasse in heißem Wasser auflöst und abkühlen läßt, so krystallisirt reiner Kalisalpeter aus. Der Untergrund enthält große Mengen von Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium, Borax, Phosphaten und fossilen Knochen, so daß man annehmen darf, das Lager sei durch die Zersetzung von enormen Mengen vorweltlicher Thiere entstanden. Vermuthlich bildeten sich gleichzeitig Kalium- und Natriumnitrat, von denen das erstere durch Capillarität an die Oberfläche gerieth, während das letztere durch den Regen ausgewaschen und in der Nähe der Küste in Form der allbekannten Lager von Chilisalpeter (Caliche) abgesetzt wurde. Diese Hypothese, betreffend die Bildung der Salpeterlager, widerspricht allerdings der sonst ziemlich allgemein angenommenen von Köllner (Wagn. Jahresber. 1868, S. 290), wonach durch Stürme gewaltige Mengen von Seetang in jene, damals viel tiefer liegende Bucht geworfen worden seien, und der Stickstoffgehalt des Tangs bei seiner langsamen Oxydation Veranlassung zur Bildung von Natriumsalpeter gegeben habe. Dafür spricht der constante Gehalt des Caliche an Jod, das Vorherrschen der Westwinde in jener Gegend, die Regenlosigkeit derselben, welche das Auswaschen des gebildeten Salpeters verhindern mußte, und die bekannte allmähliche Erhebung jener ganzen Küste über den Meeresspiegel.

Die Gesamtanfuhr von Chilisalpeter wird durch folgende Zahlen angegeben:

1830	935 Tons	1877	229 018 Tons
1835	7 020 "	1881	319 000 "
1840	11 368 "	1882	410 000 "
1850	25 592 "	1883	530 000 "
1860	68 512 "	1888	759 090 "
1870	147 170 "	1889	930 000 "
1871	180 295 "		

Verbrauch von Chilijalpeter.

	In Groß- britannien	Auf dem europäischen Festlande	In den Ver- einigten Staaten
1881	65 500 Tons	165 500 Tons	55 000 Tons
1882	75 500 "	237 000 "	60 000 "
1883	99 000 "	314 000 "	55 000 "
1885	95 000 "	290 000 "	45 000 "
1886	106 000 "	320 000 "	60 000 "
1887	98 000 "	385 000 "	65 000 "
1888	104 800 "	558 700 "	

Die Einfuhr nach Deutschland betrug nach den amtlichen Ausweisen im Jahre

1888 271 207 Tons

1889 332 762 "

(Der Verfasser vermag die großen Abweichungen zwischen den statistischen Angaben aus verschiedenen Quellen nicht aufzuklären.)

Einfuhr von Chilijalpeter nach Europa in den Jahren
1867 bis 1887.

(Nach dem Chemical Trade Journal 3, 386.)

Jahr	Groß- britannien	Frankreich	Belgien	Deutsch- land	Holland	Ganz Europa
1867	50 800	15 300	5 100	22 400	7 200	100 800
1868	45 700	17 300	4 100	23 400	8 100	98 600
1869	43 700	15 300	5 100	19 300	6 100	89 500
1870	55 900	15 800	4 600	20 300	7 100	103 700
1871	75 200	17 300	3 100	28 400	4 100	128 100
1872	87 300	32 300	4 100	49 800	4 100	177 800
1873	125 900	43 500	3 800	41 000	11 100	225 400
1874	106 200	50 500	1 900	59 400	16 400	234 400
1875	155 500	59 400	5 600	51 600	16 200	288 300
1876	161 400	59 400	6 500	59 500	18 900	305 700
1877	74 300	61 000	11 500	53 400	9 300	209 600
1878	102 700	56 300	9 200	66 800	16 500	251 500
1879	58 300	53 300	8 000	73 800	14 500	207 900
1880	48 600	13 400	9 200	49 800	18 100	139 100
1881	56 700	41 300	11 600	98 200	21 700	229 500
1882	97 600	66 600	15 500	132 000	26 400	338 100
1883	102 300	92 100	26 500	199 900	19 800	440 600
1884	104 600	1 400	57 700	224 300	31 900	509 900
1885	108 100	87 100	44 700	122 900	22 900	385 700
1886	177 200	69 300	51 300	112 200	24 600	333 600
1887	84 300	89 500	59 000	172 300	38 500	443 600

Beim Ausschütten des Chilisalpeters aus den Säcken bleibt immer ein nicht unbedeutendes Quantum des stets feuchten Salzes daran hängen, was nicht nur Verlust verursacht, sondern auch die Säcke unbrauchbar und zugleich höchst feuergefährlich macht. Man thut daher gut, die Säcke mit heißem Wasser auszulangen und dann zu trocknen; die Lösung dampft man auf ein kleines Volum ein und läßt krystallisiren. In der Mutterlauge bleiben immer sehr viel Chloride, was dafür spricht, daß die Zerfließlichkeit des Natronsalpeters nicht ihm selbst, sondern dem beigemengten Magnesium- oder Calciumchlorid zukommt, da gerade nur das feuchteste Salz an den Säcken hängen bleiben wird.

6. Salpetersäure.

Man muß auch diesen Körper, obwohl er selbst ein Fabrikat ist, für die Schwefelsäurefabrikation als Rohproduct ansehen.

Die reine Salpetersäure, HNO_3 , hat das Moleculargewicht 63, und kann gedacht werden als bestehend aus 85,71 Gewthln. Salpetersäureanhydrid und 14,29 Gewthln. Wasser. Im reinsten Zustande ist sie farblos, aber gewöhnlich ist die stärkste Säure gelb oder selbst roth gefärbt, indem sie etwas Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), N_2O_4 , enthält. Sie siedet bei 86° . Beim Sieden von wasserhaltiger Säure geht zuerst starke Säure über, bis der Siedepunkt auf 126° gestiegen ist, bei welchem Punkte das Thermometer stehen bleibt und eine Säure von constanter Zusammensetzung für jeden bestimmten Druck überdestillirt. Genau denselben Punkt erreicht man andererseits durch Destillation verdünnterer Säuren, wobei zuerst Wasser übergeht und die Rückstandssäure immer concentrirter wird, bis derselbe Punkt erreicht ist, bei dem die Säure beinahe die Zusammensetzung $2\text{NO}_3\text{H}$, $3\text{H}_2\text{O}$, einen Gehalt von 60 Proc. N_2O_5 oder 70 Proc. HNO_3 und ein Volumgewicht von 1,42 hat.

Die in der 1. Auflage gegebene Tabelle von Kolb (Ball. Soc. ind. Mulh. 1866, p. 412; Wagner's Jahresber. 1866, S. 172) ist durch die von mir und Key ausgearbeitete (Ztschr. f. angew. Chem. 1891, S. 165) zu ersetzen. Sie giebt die Volumgewichte für reine Salpetersäure bei 15° , bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum. Die Tabelle ist geordnet nach den specifischen Gewichten, woneben die Grade des „rationellen“ Baumé'schen ($=^\circ\text{B.}$) und diejenigen der in England ausschließlich üblichen Twaddell'schen Aräometer ($=^\circ\text{T.}$) angeführt sind. Neben diesen werden im Folgenden häufig Angaben nach dem Fleischier'schen Densimeter gemacht werden, dessen Grade in Intervallen von 0,010 fortschreiten, so daß 1°D. (wie wir sie bezeichnen) $= 2^\circ\text{T.}$ ist (siehe Tabellen a. S. 70 bis 73).

Für Temperaturen von einigen Graden über und unter 15° sind die folgenden Correcturen anzubringen:

Volumgewicht	Correction für $\pm 1^{\circ}$	Volumgewicht	Correction für $\pm 1^{\circ}$
1,000 bis 1,020	$\mp 0,0001$	1,281 bis 1,310	$\mp 0,0010$
1,021 „ 1,040	0,0002	1,311 „ 1,350	0,0011
1,041 „ 1,070	0,0003	1,351 „ 1,365	0,0012
1,071 „ 1,100	0,0004	1,366 „ 1,400	0,0013
1,101 „ 1,130	0,0005	1,401 „ 1,435	0,0014
1,131 „ 1,160	0,0006	1,436 „ 1,490	0,0015
1,161 „ 1,200	0,0007	1,491 „ 1,500	0,0016
1,201 „ 1,245	0,0008	1,501 „ 1,520	0,0017
1,246 „ 1,280	0,0009		

Loring Jackson und Wing (Chem. Ztg., Repert. 1887, S. 273), später K. Hirsch (Chem. Ztg. 1888, S. 911) haben darauf hingedeutet, daß die Gegenwart von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure in der Salpetersäure einen ganz erheblichen Einfluß auf das Volumgewicht hat. So besaß z. B. der Vorlauf einer Destillation das Volumgewicht 1,62, aber enthielt 12 Gew.-Proc. HNO_2 . Hirsch nimmt an, aber ohne genügenden Beweis, daß jedes Procent HNO_2 das Volumgewicht um 0,01 erhöht. Der Verfasser hat mit Marchlewski diesen Gegenstand näher untersucht (Ztschr. f. angew. Chem. 1892, S. 10). Bei Säure von 1,49 specif. Gew. (bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$) muß man die in folgenden der Tabelle angegebenen Abzüge machen, um das der wirklich vorhandenen NO_3H entsprechende specifische Gewicht zu finden, wenn die beistehenden Gehalte an N_2O_4 vorhanden sind.

Proc. N_2O_4	Änderung des specifischen Gewichtes durch die N_2O_4	Proc. N_2O_4	Änderung des specifischen Gewichtes durch die N_2O_4	Proc. N_2O_4	Änderung des specifischen Gewichtes durch die N_2O_4
0,25	0,0005	4,50	0,0288	8,75	0,0583
0,50	0,0008	4,75	0,0305	9,00	0,0600
0,75	0,0015	5,00	0,0323	9,25	0,0616
1,00	0,0030	5,25	0,0337	9,50	0,0633
1,25	0,0048	5,50	0,0360	9,75	0,0650
1,50	0,0068	5,75	0,0378	10,00	0,0660
1,75	0,0078	6,00	0,0395	10,25	0,0682
2,00	0,0105	6,25	0,0418	10,50	0,0698
2,25	0,0125	6,50	0,0430	10,75	0,0714
2,50	0,0143	6,75	0,0448	11,00	0,0730
2,75	0,0163	7,00	0,0465	11,25	0,0745
3,00	0,0180	7,25	0,0472	11,50	0,0760
3,25	0,0199	7,50	0,0500	11,75	0,0775
3,50	0,0217	7,75	0,0517	12,00	0,0785
3,75	0,0235	8,00	0,0533	12,25	0,0805
4,00	0,0253	8,25	0,0550	12,50	0,0820
4,25	0,0269	8,50	0,0566	12,75	0,0835

Die oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure sind wohl bekannt, und können hier nicht weiter beschrieben werden, nur sei angeführt, daß eine Säure,

Vol.-Gew. bei 15° 40° (Lufttemper.)	Grade Baumé	Grade Fahrenheit	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält Kilogramm					
			N ₂ O ₅	NH O ₃	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.	N ₂ O ₅	HNO ₃	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263

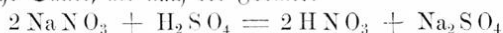
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646

Vol. = Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (Luftfrei)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N ₂ O ₅	HNO ₃	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.	N ₂ O ₅	HNO ₃	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48 1/2° B.
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0,739	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,032	1,955	1,667	1,058

1,445	44,4	89	65,13	75,98	143,90	122,71	77,93	0,941	1,098	2,080	1,773	1,126
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

welche mit niedrigeren Stickstoffoxyden beladen ist, wie die „rothe rauchende Salpetersäure“, noch stärker oxydirend wirkt als reine Salpetersäure, was wir später bei der Theorie der Schwefelsäurebildung werden in Betracht ziehen müssen.

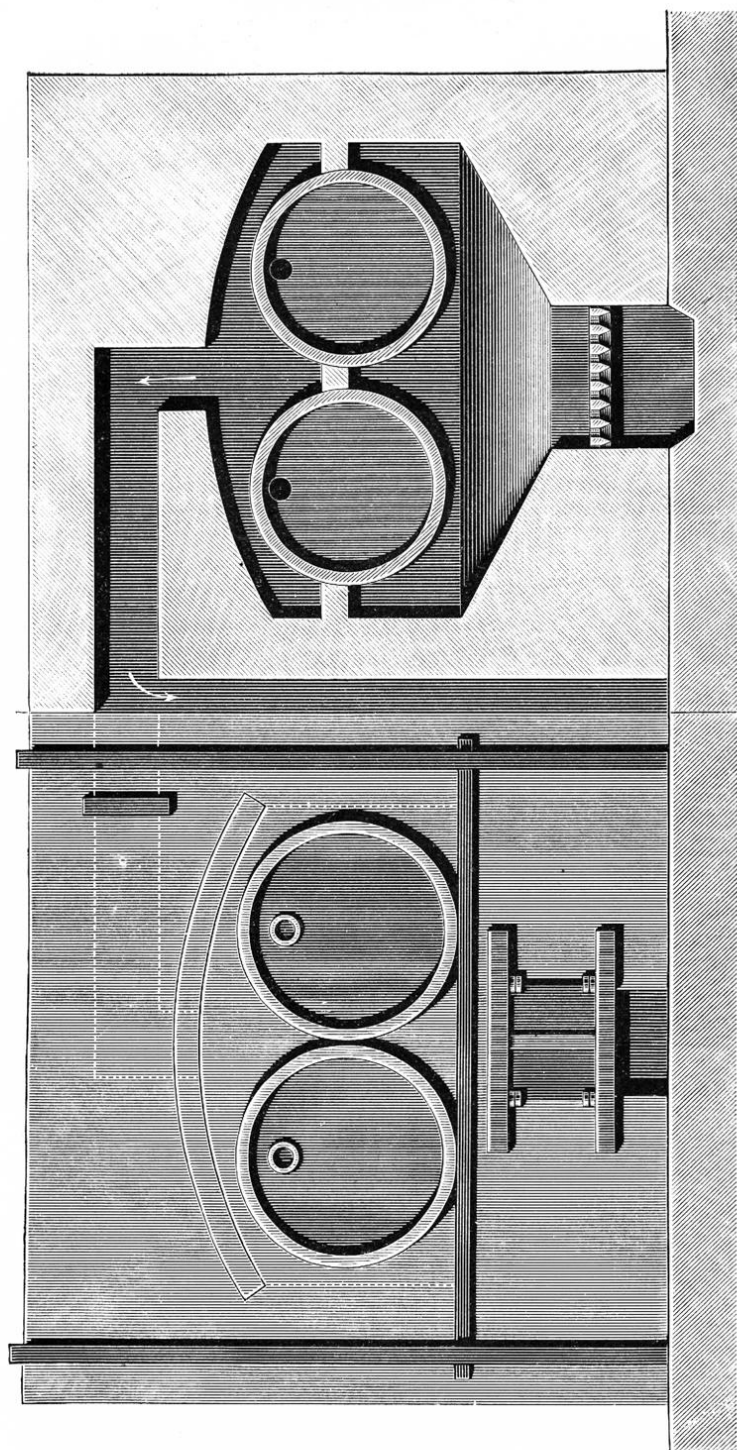
Salpetersäure ist seit der Zeit Geber's, im 8. Jahrhundert v. Chr., bekannt gewesen; 1225 zeigte Raymundus Pullus, wie man sie durch Destillation einer Mischung von Thon und Salpeter darstellen könne. Heute wird sie stets durch Destillation von Chilisalpeter mit Schwefelsäure gewonnen, wobei man in der Praxis mehr Säure, als nach der Formel:



erforderlich wäre, anwenden muß. Nach dieser Formel brauchen 85 Thle. NaNO_3 49 Thle. H_2SO_4 , und geben 63 Thle. HNO_3 mit 71 Thln. Na_2SO_4 , oder, was dasselbe sagen will, 100 Thle. 95 procentigen Chilisalpeters brauchen 57,6 Thle. H_2SO_4 oder 60 Thle. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (66° B. = 84° D.). Wenn man aber mit diesen Verhältnissen arbeitet, so wird stets ein gewisser Theil der Salpetersäure unter Abspaltung von Sauerstoff zersetzt, und rothe, rauchende Säure erhalten. Um diesen Verlust zu vermeiden, wird stets mehr als die theoretische Menge der Schwefelsäure, nämlich 20 bis 30 Proc. Ueberschuß angewendet, meist auch nur Säure von 60 bis 62° Baumé, so daß man entsprechend schwächere Salpetersäure erhält. Dies hat zugleich den Vortheil, daß eine entsprechende Menge von Natriumbisulfat entsteht, welche den Destillationsrückstand leichter schmelzbar macht und seine Entfernung aus den Retorten ungemein erleichtert. Wenn die Säure in Sodafabriken gemacht wird, wendet man meist noch mehr Schwefelsäure als oben angegeben an, da der Rückstand (technisch „Bisulfat“ genannt) ja nicht verloren geht, sondern in Mischung mit Kochsalz in die Sulfatfabrikation eingeht.

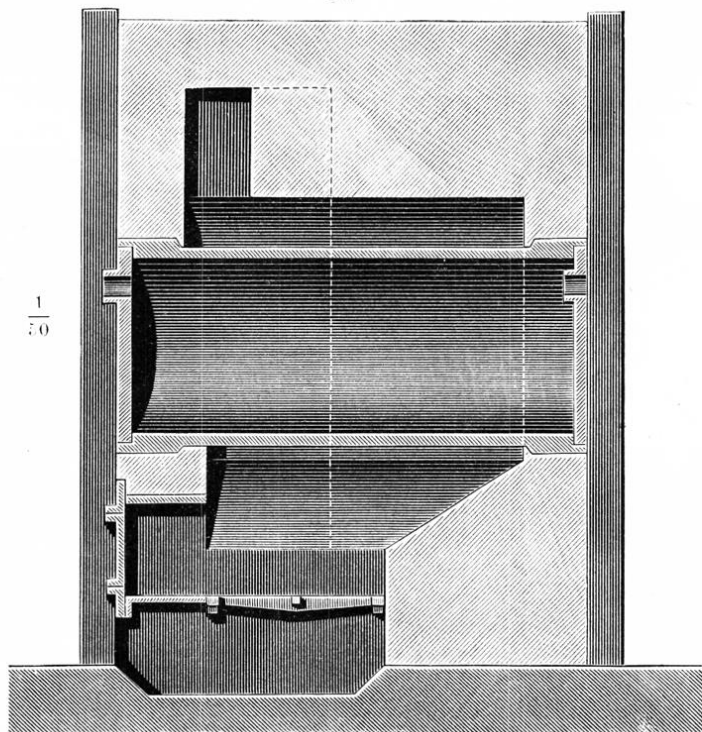
Die Fabrikation der Salpetersäure findet in ganz ähnlichen Apparaten statt, wie sie früher auch zur Salzsäurefabrikation angewendet wurden und im zweiten Bande dieses Werkes beschrieben sind, nämlich in Glasretorten (jetzt sehr wenig mehr im Großen angewendet) und gußeisernen Retorten. Die letzteren sind meist liegende Cylinder, etwa 0,6 m im Durchmesser und von 1,5 m Länge, mit 4 cm Metallstärke, wovon zwei von derselben Feuerung geheizt werden. Jeder Cylinder nimmt eine Beschickung von 75 kg Salpeter und etwa dieselbe Menge Schwefelsäure von 58 bis 60° B. (= 67 bis 71° D.) auf. Fig. 9 und 10 zeigen die gewöhnlich angewendete Gestalt der Retorten und deren Einmauerung nach richtigen Maßen in $\frac{1}{50}$ der Naturgröße. Die beiden Enden der Cylinder liegen gewöhnlich frei und bestehen aus 4 cm dicken Gußeisenseiben, welche in an die Enden des Cylinders angegossene Falze mit dem gewöhnlichen Eisenfitt (100 Eisenfeile, 5 Schwefelblüthe, 5 Salmiak) oder einer Mischung derselben mit gemahlenem, feuerfestem Thon u. dergl. eingefittet werden. Jedenfalls ist das hintere Ende in dieser Weise festgefittet; es ist mit einem Abzugsrohre für die Dämpfe versehen; das andere ist zum Abnehmen eingerichtet, und dient zum Eintragen des Salpeters zur Entleerung des Rückstandes und (vermittelt eines S-förmigen Rohres) zur Beschickung mit Schwefelsäure. Diese Deckel verursachen große Abkühlung und damit Verlust an Brennmaterial; man kann sie aber durch schlechte Wärmeleiter

Fig. 9.



(Steinplatten) so ziemlich vor Abkühlung schützen, da der hintere überhaupt gar nicht herausgenommen zu werden braucht, und der vordere ebenfalls an seiner Stelle bleiben kann, wenn in ihm ein kleines Mannloch zum Eintragen des Natronsalpeters und dicht über dem Boden ein mit eingeschliffenem Eisenstopfen versehenes Auslaufrohr für das am Ende der Operation zurückbleibende flüssige Salzgemenge angebracht ist, genau wie dies später bei Anwendung von Salpeter hinter den Kilns beschrieben werden wird. Man muß dann natürlich etwas mehr Schwefelsäure bei der Zersetzung verwenden, um einen leichter flüssigen Rückstand

Fig. 10.



zu erhalten. Die Concentration der Schwefelsäure wird gewöhnlich zu 60° Baumé (71° D.) genommen, und man erhält dann in den Vorlagen eine Salpetersäure von 40 bis 42° B. (38 bis 41° D.); will man schwächere Säure haben, so bringt man etwas Wasser in die Condensationsgefäße; will man stärkere, so muß man stärkere Schwefelsäure anwenden; doch kommt dies für die Schwefelsäurefabrikation nicht vor. Die allerstärkste rauchende Säure von 50° B. (53° D.) kann nur aus getrocknetem Chilisalpeter und Schwefelsäure von 66° B. (84° D.) erhalten werden.

Der bei der Zersetzung des Natronsalpeters angewendete Ueberschuß von Schwefelsäure ist nicht verloren, da der Rückstand in den Sodafabriken immer als Zusatz bei der Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure angewendet wird, und

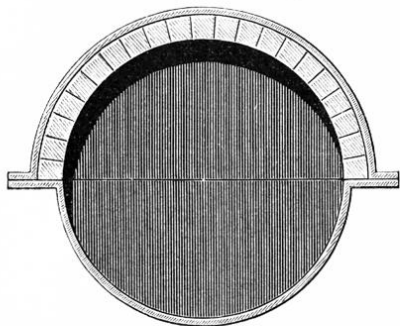
man so viel Schwefelsäure erspart, als er primäres Natriumsulfat (SO_4HNa) enthält.

Zuerst feuert man ziemlich stark; sobald aber die ersten Vorlagen warm werden, hält man mit dem Feuer inne, so daß während 18 Stunden von acht Vorlagen nur die ersten fünf sich warm anfühlen. Wenn die Hitze zu sehr steigt, kann der Inhalt der Retorten überkochen. Das Ende der Operation wird daran erkannt, daß die Vorlagen kalt werden; man verstärkt dann das Feuer auf kurze Zeit und läßt es dann ausgehen.

Die Cylinder werden öfters in der Art gegossen, daß man ihre obere Hälfte durch Ausmauern mit säurefesten Steinen gegen den Angriff der Säure schützen kann (Fig. 11); dies schadet aber nach Manchen eher mehr, als es nützt, denn wenn nur der obere Theil der Retorte recht heiß wird, so daß sich durchaus keine Säure daran condensiren kann, so wird er von den Dämpfen gar nicht angegriffen.

An vielen Orten (wie es scheint, in neuerer Zeit noch weit mehr als früher) verwendet man Retorten von ganz anderer Gestalt, nämlich gußeiserne Kessel von etwa 1,2 bis 1,5 m Weite und ebenso großer Höhe, 4 bis 5 cm im Metall stark,

Fig. 11.

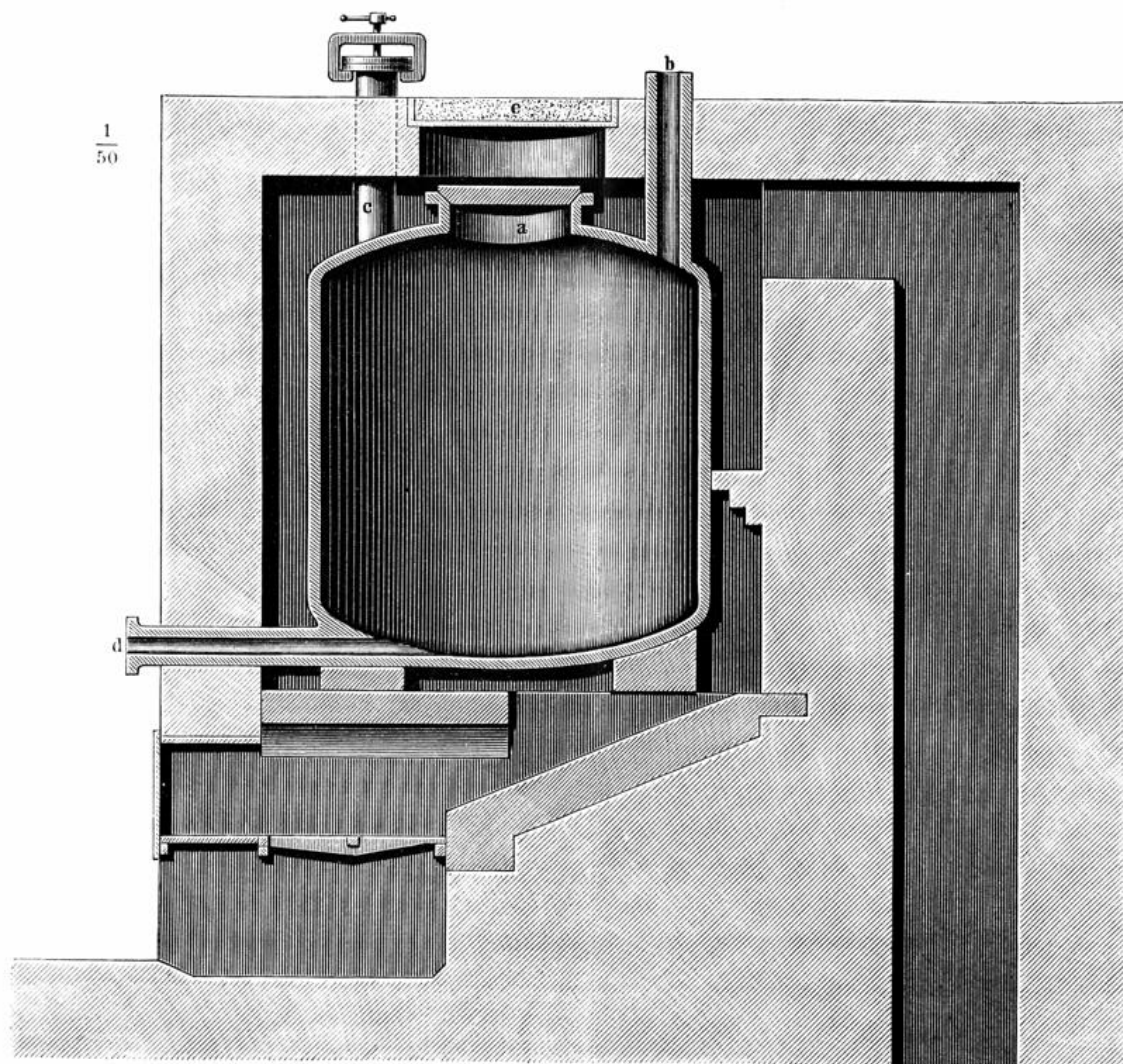


welche oben eine weite, mit einem Deckel verschließbare Oeffnung zur Einführung von Salpeter und Schwefelsäure und darunter ein seitliches Abzugsrohr für die Dämpfe haben, also einer Laboratoriumsretorte ähnlich sehen. Das Ganze ist in der Art eingemauert, daß es vollständig von den Feuergasen umgeben ist. Fig. 12 zeigt die Retorte mit Einmauerung, nach richtigen Maßen in $\frac{1}{50}$ der wirklichen Größe. *a* ist der Hals zum Verschicken, verschlossen durch einen mit einer Mischung von Thon und Gyps ver-

fitteten Deckel. *b* ist das Rohr zur Ableitung der Dämpfe, welches auch, wie bei einer Laboratoriumsretorte, seitlich abgebogen sein kann; es sollte mit einem thönernen Rohre so weit ausgefüttert sein, als es sich bis zu dem Punkte abkühlen kann, wo das Metall von der Salpetersäure angegriffen werden würde. Das Rohr *c* dient zur Einführung der Schwefelsäure, *d* zum Ablassen des Rückstandes (durch einen Ueberzug vor dem Verbrennen zu schützen). Zuweilen fehlt das Rohr *d*; dann muß man den Rückstand am Schluß der Operation durch *a* ausschöpfen, was sehr unangenehm ist. Die Thür *e*, bestehend aus einer mit Asche gefüllten Eischale, dient dazu, um zu dem Mannloch *a* zu gelangen. Der Umstand, daß die ganze Retorte, einschließlich des Deckels, von den Feuergasen umgeben ist, bewirkt Ersparniß von Brennmaterial und gleichförmigere Erhitzung, was wegen der Gefahr des Springens vortheilhaft ist. Ein Kessel von 1,5 m Weite und gleicher Höhe faßt eine Beschickung von 450 kg Salpeter und braucht 16 bis 18 Stunden für jede Operation, einschließlich des Füllens und Entleerens.

An manchen Orten hat man halbcylindrische Gußeisentröge mit breiten Flanschen und senkrecht aufstehendem Rande, um ein Gewölbe darüber spannen

Fig. 12.



oder eine Steinplatte darauf legen zu können; oder große, auf der Seite liegende Kessel mit gerundetem Boden, während das offene Ende in der Vorderwand des Ofens liegt und durch eine Steinplatte verschlossen ist. Beide Formen sind nicht sehr gebräuchlich.

Der Condensationsapparat für die Salpetersäure besteht gewöhnlich aus Woulf'schen Flaschen (Bombonnes, Touries) von Steinzeug, ganz wie bei der im nächsten Bande zu beschreibenden Salzsäure-Condensation, wovon 7 bis 9 Stück für die kleineren, oder 16 bis 24 Stück für die großen Retorten hinter einander angewendet werden. Je nach der beabsichtigten Concentration der Salpetersäure läßt man diese Vorlagen leer oder beschickt sie mit ein wenig Wasser. Zuweilen, aber nur ausnahmsweise, werden sie auch auswendig mit Wasser gekühlt. Jede Vorlage hat einen Bodenhahn zum Ablassen der Säure; diejenige aus den beiden ersten Vorlagen ist stets durch etwas übergerissene Schwefelsäure und Eisen verunreinigt. Je weiter die Vorlagen von der Retorte absteigen, desto schwächer ist die Säure. Da diese Flaschen hin und wieder springen, so ist es zweckmäßig, sie auf mit einer Schnauze versehene, schüsselförmige Unterlagen zu stellen.

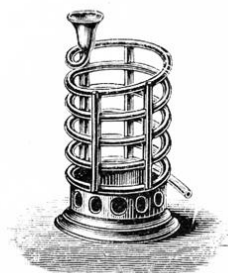
Als Kitt für die vorübergehenden Verbindungen verwendet man ein Gemisch von Thon und Pferdeböinger u. dergl. m. Zum Einfitten der Bogenröhren in die Hälse der Vorlagen u. dergl. soll folgender Kitt gute Dienste leisten. Man schüttelt 3 g fein gepulverten Schwefel mit $2\frac{1}{2}$ kg heißem Leinöl, setzt $\frac{1}{2}$ kg geschnittene Kautschukabfälle zu und kocht unter Umrühren, bis Alles gelöst oder in eine homogene Masse verwandelt ist. Nach erfolgter Abkühlung mischt man die Substanz mit fein gemahlenem Schwerspath und arbeitet sie in einem eisernen Mörser durch, bis sie eine zähe, homogene Masse bildet. Dieser Kitt widersteht der Säure und behält dabei eine gewisse Elasticität. — Ein anderer Kitt, welcher sehr hart wird, besteht aus Asbest und Wasserglas. Man verwendet dazu feinpulverigen, körnigen (nicht faserigen) Asbest, den man mit einem Gemisch von concentrirter Wasserglaslösung und etwa dem 20fachen Volum Wasser zu einem dicken Teig knetet; am besten knetet man in diesen zuletzt noch so viel fein gemahlenen Schwerspath ein, als er aufnehmen will. Dieser Kitt wird namentlich in der Wärme bald sehr hart und widersteht den Säuren ausgezeichnet, indem die frei werdende Kieselsäure deren Eindringen in die Poren verhindert. Dagegen wird er in frischem Zustande durch Wasser (selbst kaltes), welches das Wasserglas auflöst, erweicht und zerstört.

Als Material für die Gefäße, Leitungsröhren u. s. w., welche mit Salpetersäure in Berührung kommen, kann man bei verdünnteren Säuren nur Steinzeug oder (natürlich nur bei kleinen Abmessungen) Porcellan und Glas anwenden. Für concentrirte Säuren, etwa von 1,48 specif. Gew. an, ist Gußeisen das richtige Material, das sich auch für Salpetersäuredämpfe so lange eignet, als sie nicht condensirt werden. Bei Mischung mit starker Schwefelsäure, die wasserentziehend wirkt, kann auch Salpetersäure bis zu 1,4 spec. Gew. noch in Gußeisen, stärkere selbst in Schmiedeeisen behandelt werden. Für starke Säure wird auch Blei zuweilen für Gefäße, Leitungsröhren u. dergl. angewendet, ist aber weit größerer Abnutzung ausgesetzt, um so mehr, je verdünnter die Säure

ist. Aluminium, an das man ebenfalls gedacht hatte, ist auch nicht zu verwenden (Yunge und Schmid, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 9).

In dem Condensationsapparate für Salpetersäure sind neuerdings einige Verbesserungen angebracht worden. Statt die Säuredämpfe direct in die erste Vorlage (Bombonne) streichen zu lassen, was selbst bei den besten Steingengflaschen wegen des raschen Temperaturwechsels häufigen Bruch verursacht, namentlich bei forcirter Arbeit, läßt man die Dämpfe neuerdings häufig auf verschiedene Weise abkühlen, ehe sie in die Vorlage treten. In England wendete man dazu zuerst mit Wasser gefüllte Steingutschlangen von der Form Fig. 13 an, welche

Fig. 13.

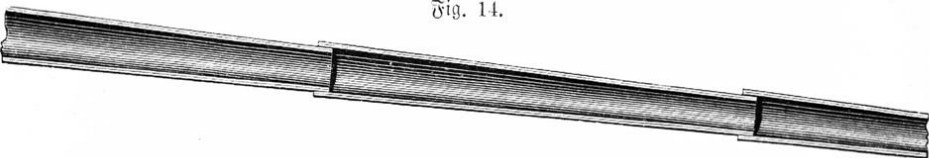


man dort, aus den Fabriken von Doublton und Watts in Lambeth und anderen, in vorzüglicher Qualität und gegen Temperaturwechsel sehr wenig empfindlich, beziehen kann, die aber ziemlich theuer sind. Man findet jetzt diese Schlangen auch in vielen deutschen Fabriken, da sie auch von den einheimischen Steingutfabrikanten in vollkommen genügender Qualität dargestellt werden. Sie dauern mehrere Monate und ersparen bedeutend an Bruch der Vorlagen.

Eine billigere Vorrichtung ist von Göbel beschrieben worden (Dingl. polyt. Journ. 220, 241), bestehend in einem geraden Glasrohr, das an beiden Enden gebogen ist und in kaltem Wasser liegt. Für jede Tonne Chilisalpeter braucht man $4\frac{1}{2}$ Tonnen Kühlwasser. Dieser Apparat scheint gute Dienste zu leisten, hat sich aber wenig verbreitet, wohl weil er mit großer Sorgfalt behandelt werden muß, damit die Glasröhren nicht springen.

Noch viel einfacher und billiger, freilich auch keinesfalls so wirksam als Göbel's Kühler, ist die Einschaltung von Glasröhren mit Luftkühlung zwischen Retorten und Vorlagen. Man erspart dann nicht nur das Kühlwasser, sondern kann auch mehrere einzelne Glasröhren anwenden, welche etwas conisch zulaufen und einfach in einander gesteckt werden (Fig. 14); nur muß man dem ganzen

Fig. 14.

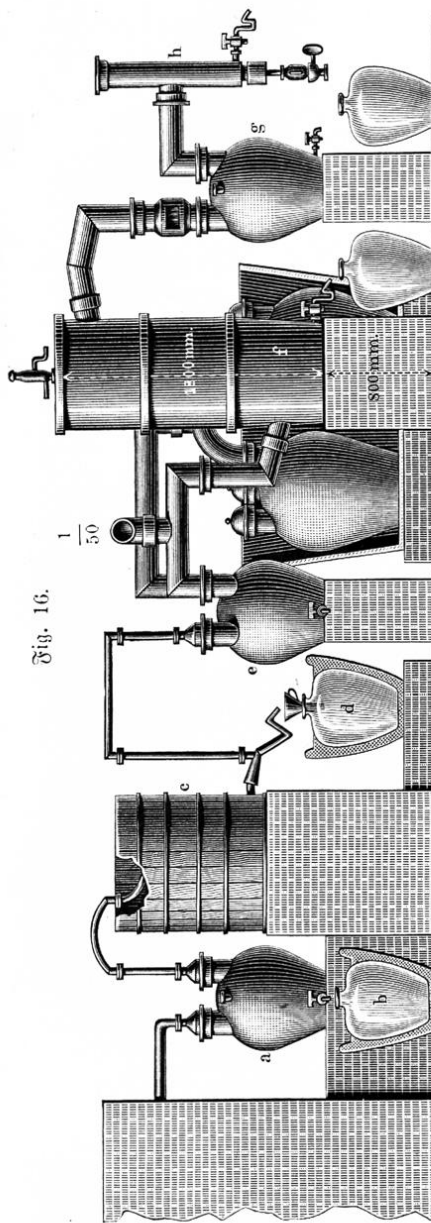


Systeme so viel Fall geben, daß die condensirte Säure nicht in den Röhren stehen bleiben und durch die Jugen zurücktreten kann. Bei einer Länge von 3 bis 4 m (je länger desto besser) ist die Kühlung durch die Luft allein schon sehr wirksam.

Man findet ferner öfters eine Vorrichtung, um die aus der letzten Vorlage austretenden Gase noch mit Sicherheit aller nicht condensirten, aber noch nützlich verwendbaren Stickstoffverbindungen zu berauben, ehe sie in das Kamin treten. Es

ist dies ein kleiner Gay-Lussac'scher Absorptionsthurm, bestehend aus über einander gesteckten Thonröhren, gefüllt mit Kokes, und continuirlich mit Schwefelsäure von 60° oder 62° B. gespeist; die Gase treten unten ein und oben aus und geben dabei sämmtliche salpetrige und Untersalpetersäure an die Schwefelsäure ab, welche unten als mehr oder weniger reiche „Nitroße“ anlangt und als solche in der Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann. Auf je 1000 kg Salpeter verbraucht man 180 bis 200 kg Schwefelsäure, und erhält dadurch, je nach dem Chlorgehalt des Salpeters, Stickstoffverbindungen entsprechend 3 bis 5 Proc. Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht.

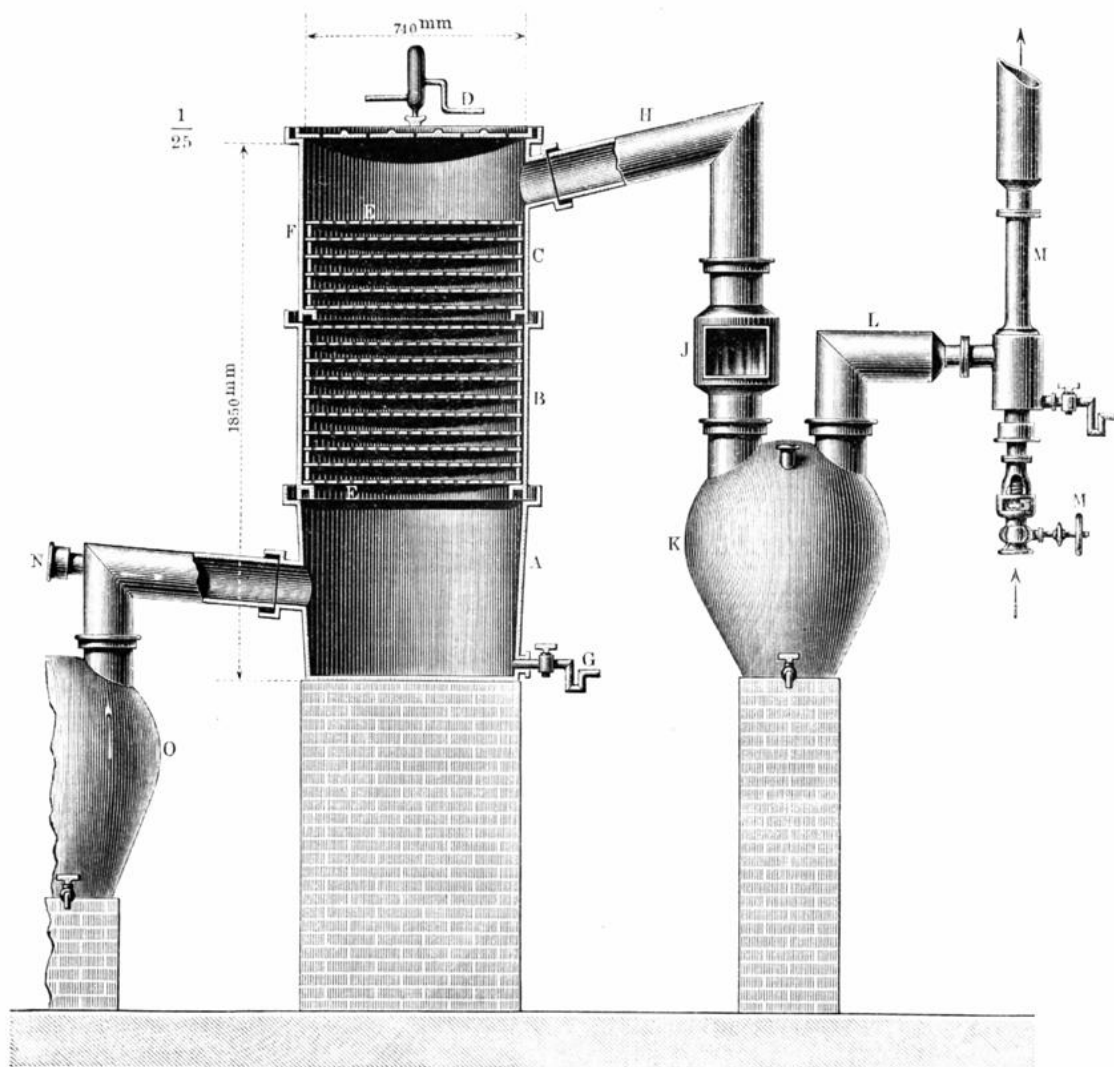
Fig. 16.



Man kann auch (namentlich empfiehlt sich dies mehr für Salpetersäurefabriken, welche nicht in Verbindung mit einer Schwefelsäurefabrik stehen) den Kokesthurm anstatt mit Schwefelsäure nur mit Wasser speisen. Wenn man dafür sorgt, daß immer überschüssige Luft vorhanden ist, wird nicht nur der letzte Rest von Salpetersäure condensirt, sondern auch die Untersalpetersäure in Salpetersäure umgewandelt und so gleichfalls gewonnen. Man benutzt ja dieselbe Reaction schon in mehreren anderen Fällen, um die früher als unnütz verloren gegebenen niederen Säuren des Stickstoffs wieder in Salpetersäure umzuwandeln.

Den Kokes Thürmen unterschieden vorzuziehen sind die

Fig. 15.



von dem Verfasser (mit L. Rohrmann) construirten „Plattenthürme“ deren Construction später im Einzelnen beschrieben werden soll. Hier sei schon darauf hingewiesen, daß die Verwendung von Koks schon darum unmöglich rationell sein kann, weil dieser Salpetersäure zu salpetriger Säure und sogar Stickoxyd reducirt. Der Plattenthurm besteht nur aus bestem säurebeständigem Steinzeug und ist so construiert, daß die bestmögliche Condensationswirkung eintritt, indem die Verührung zwischen den Gasen und dem Wasser zc. eine möglichst vielfache und innige ist. Fig. 15 zeigt die von L. Rohrmann in Krauschwitz für Salpetersäure ausgeführte Combination. Es bedeutet hier *ABC* den aus Thoncy lindern zusammengesetzten Thurm, *D* den Deckel mit Vertheilungsvorrichtung (Näheres in Cap. 8), *E* die eigenthümlich construirten (später zu beschreibenden) Platten mit je 1200 Löchern zu 6 mm Weite, *F* die Ringträger der Platten, *G* Ablasshahn mit hydraulischem Verschuß, *H* Austrittsrohr, *J* Laterne zur Beobachtung der Condensation, *K* Vorlage zur Auffammlung des letzten Condensats, *L* Vermittelungsrohr zum Injector, *M* Injector zum Ansaugen von Luft durch den Rohrstoßen *N*, in Verbindung mit der letzten Condensationsvorlage *O*.

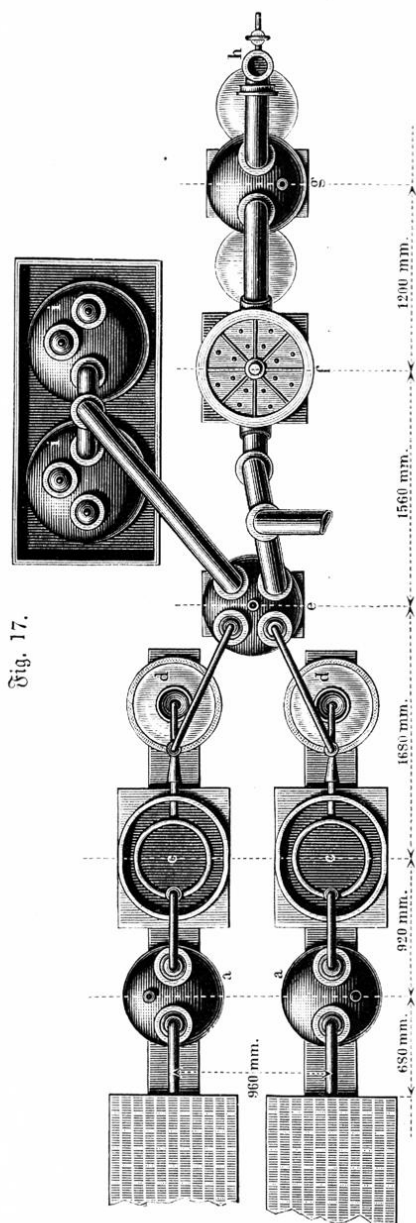


Fig. 17.

Fig. 16 und 17 geben (in Vorderansicht und von oben gesehen) eine Zusammenstellung der ganzen Salpetersäurecondensation, wie sie von der Rohrmann'schen Fabrik geliefert wird, für zwei Retorten zu je 300 kg Salpeterfüllung, zugleich mit Einrichtung für Raffinirung (Weichen) der Salpetersäure (s. u.). *aa* sind Vorlagen für die unreine Säure, welche in die Ballons *b* abgelassen wird. *cc* Kühlschlangen, aus denen die reine Säure nach *d* fließt; *e* eine

Vorlage, in der sich die abziehenden Gase sammeln, um in den Plattenthurm *f* zu streichen, hinter dem wieder eine Vorlage *g* und der Injector *h* kommen; *ii* sind „Abtreibetöpfe“ zum Bleichen der Säure, gleichfalls mit dem Plattenthurm *f* verbunden.

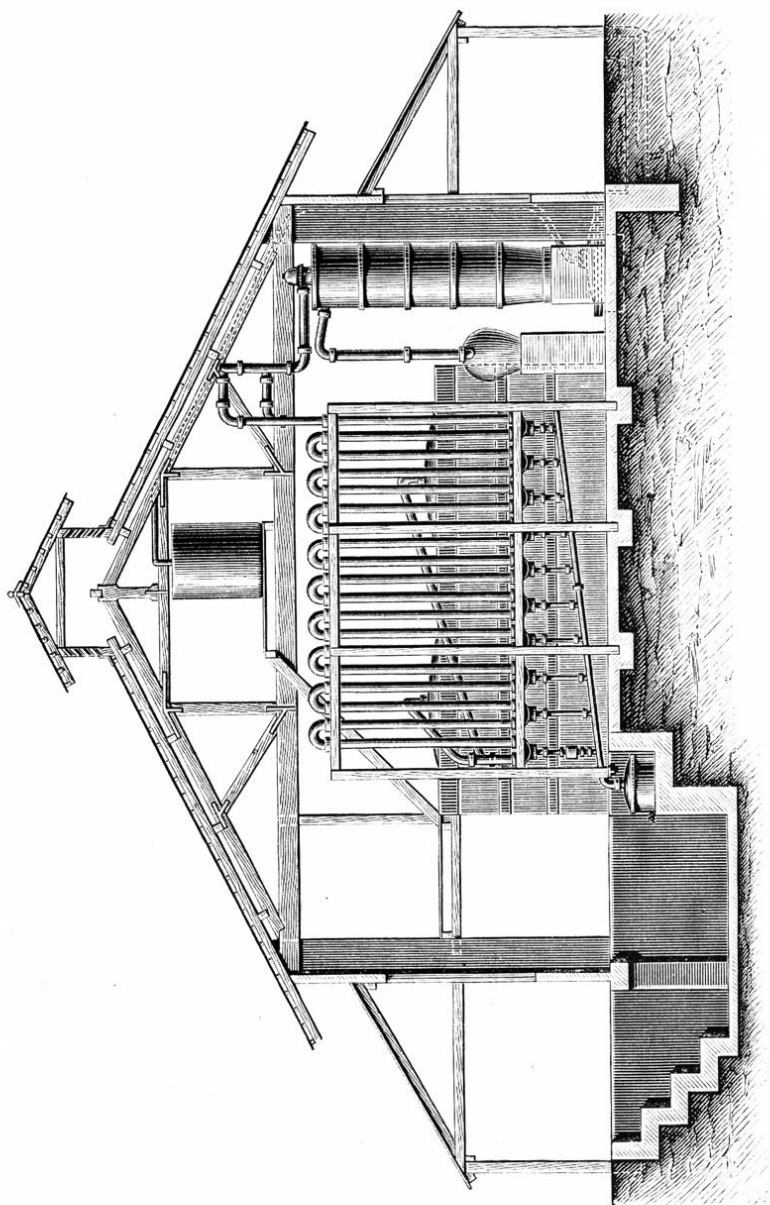
Eine ganz aus Thonröhren bestehende, ebenfalls von L. Rohrmann in Krauschwitz gelieferte Condensation für Salpetersäure ist von D. Guttman construiert worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 507). Dieselbe hat sich in der Praxis sehr gut bewährt; ihr Princip wird aus den Abbildungen Fig. 18 und 19 deutlich genug erhellen.

Die Abkühlung der Dämpfe und ihre Verdichtung zu flüssiger Säure wird durch die Röhrenform des Apparates ungemein befördert, um so mehr, als die Rohrwandungen bei den von L. Rohrmann ausgeführten Apparaten, Fig. 18 und Fig. 19 (a. S. 84), trotz der Länge von 2,50 m nur eine Dicke von 8 mm haben. Trotzdem ziemlich zahlreiche Rittstellen vorkommen, zeigen sich doch keine Undichtheiten, weil die Fugen entweder senkrecht oder im Winkel von 45° geneigt angelegt sind. Die sich verdichtende Säure läuft durch die kleinen Ansaßröhren unten in einen gemeinschaftlichen Sammler, ohne daß das Gas denselben Weg machen kann, da hydraulische Absperrung vorhanden ist. Die Gase streichen zuletzt durch einen der oben beschriebenen Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme, wo sie mit Wasser und Luft zusammenkommen und dadurch auch der niedrigeren Stickstoffoxyde vollkommen beraubt werden, so daß keine Spuren derselben uncondensirt entweichen. Nach weiteren Mittheilungen Guttman's (a. a. O. 1891, S. 238) eignet sich sein Apparat ganz besonders für die Fabrication von stärkster Säure (für Nitroglycerindarstellung u. dergl. m.), wobei man die Operation weit schneller als früher ausführen und z. B. eine Retortenfüllung von 610 kg in 10 bis 11 Stunden abtreiben kann, mit einem Gesamtverluste von 7,4 Proc. der theoretisch erhaltenen Säure (in den besten Fällen sogar nur 3 Proc.), wenn die in dem Plattenthurm condensirte Säure von 1,3 bis 1,4 Vol.=Gew. gar nicht benutzt wird; wenn letzteres geschehen kann, wird der Verlust fast auf Null herabgehen. Uebrigens ist nach Guttman der Lunge'sche Plattenthurm als Hilfsapparat bei diesem Systeme selbst dann sehr wesentlich, wenn man die in ihm erhaltene schwache Säure weglaufen läßt; denn ohne seine Benützung ist zu viel Zug vorhanden und ist es dann trotz aller Vorsicht nicht möglich, so schwach zu feuern, daß nicht ein erheblich größerer Verlust (12 Proc.) stattfinde.

Aus weiteren, zum Theil persönlichen Beobachtungen mit dem Guttman'schen Condensationsystem sei Folgendes hinzugefügt. Man kann damit die Arbeit in den Retorten weit schneller ausführen, weil die anfänglichen Dimensionen der Röhren einen geringeren Widerstand für die Bewegung der Gase bieten, als die gewöhnlichen Apparate. Weiterhin, wo das Volum der Gase abnimmt, verringern sich die Rohrweiten und zuletzt giebt der Plattenthurm, wie oben erwähnt, die nöthige Sicherheit gegen Verluste durch die zu schnelle Bewegung der Gase. Die Condensation findet hier unter ganz anderen Umständen, als bei dem gewöhnlichen Apparate statt, in dem die condensirte Säure bis zu

Ende stehen bleibt und sich allmählig abkühlt; die Guttman'schen Röhren bleiben immer heiß, die Säure enthält daher weit weniger Untersalpeterjäure als

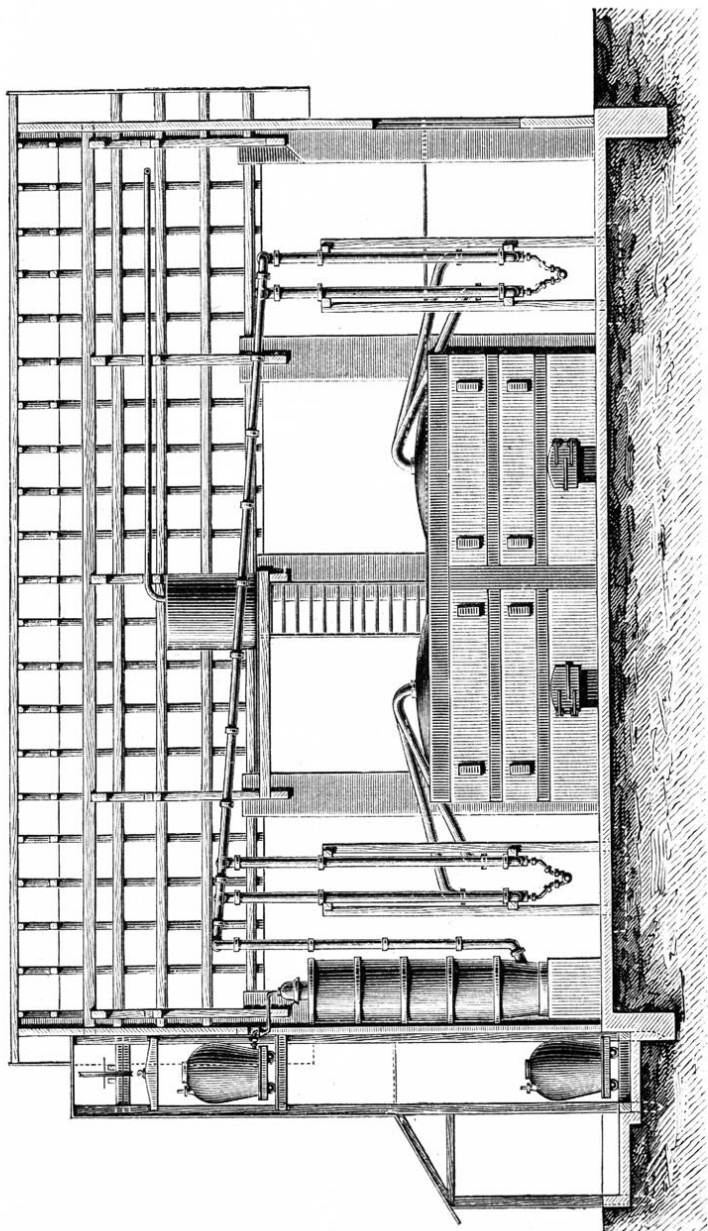
Fig. 18.



sonst und fällt thatsächlich stärker (95- bis 96 procentig) aus. Das Resultat ist in dieser Beziehung jedenfalls analog wie bei den unten beschriebenen Verfahren

von Hirsch und der Chemischen Fabrik Griesheim. Das Guttmann'sche System dürfte zur Zeit als eines der besten für Condensation der Salpetersäure bezeichnet werden.

Fig. 19.



Das sogenannte Raffiniren oder Bleichen der Salpetersäure besteht bekanntlich nur in dem Austreiben der Untersalpetersäure, so daß schließlich eine ganz farblose Säure erhalten wird. Es geschah früher stets durch anhaltendes Erwärmen im Wasserbade, und war eine sehr langwierige und ziemlich kostspielige Operation.

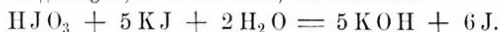
Diese Operation wird bedeutend vereinfacht, wenn man in die ganz schwach erwärmte Säure einen Luftstrom einbläst, wodurch sie in verhältnißmäßig sehr kurzer Zeit entfärbt wird; die Luft mit den in ihr fortgeführten Gasen wird durch einen kleinen mit Wasser gespeisten Rostthurm oder weit besser durch einen Plattenthurm (siehe S. 82) geleitet, in welchem sich eine verdünnte Salpetersäure condensirt. Für die Schwefelsäurefabrikation kann dies natürlich fortfallen.

Hirsch (Deutsch. Pat. Nr. 46 096) läßt die unreine Säure durch eine in Wasser von 80° stehende ThonSchlange laufen, in welche von unten Luft eingeblasen wird. Die Speisung mit Säure ist derart eingerichtet, daß diese am Boden mit 60° Wärme und genügend gebleicht anläuft; sie geht durch eine zweite Schlange zur Abkühlung und dann in die Ballons. Die oben entweichenden Gase werden in gewöhnlicher Weise behandelt. Eine Schlange kann mehrere Tonnen Säure täglich raffiniren. Dieselbe Vorrichtung dient zur Austreibung von Salpetrigsäure und Salpetersäure aus der Nitrobenzol- und Nitroglycerin-Abfallsäure; in diesem Falle bläst man unten auf 150° erhitzte Luft oder Dampf ein und regulirt die Speisung so, daß unten fast reine Schwefelsäure, noch 140° C. warm, austritt. (Die Schlangen werden bei diesem Verfahren sehr stark beansprucht und werden kaum längere Zeit halten.)

Nach einem Patente der Chemischen Fabrik Griesheim (Deutsch. Pat. Nr. 59 099) bringt man hinter der Salpetersäureretorte einen Rückflußkühler an, aus welchem die condensirte Säure in ein bei einer Temperatur von 80° gehaltenes Sammelgefäß läuft. Aus dem Rückflußkühler sollen nur die niederen Stickstoffoxyde und Halogenverbindungen, aber keine Salpetersäure entweichen; sie werden dann in bekannter Weise mit Luft und Wasser behandelt (jedemfalls am besten in einem Plattenthurm). Die Säure im Sammelgefäß ist dann auch ohne besonderes Raffiniren als genügend reine Salpetersäure zu betrachten. Wenn man in das Sammelgefäß Luft oder ein anderes Gas einleitet, so kann man dessen Temperatur auch unter 80° halten; ebenso kann man bis 60° herabgehen, wenn man nicht ganz concentrirte Säure macht, da diese die Untersalpetersäure schon bei niedrigerer Temperatur abgibt. — Nach persönlichen Beobachtungen des Verfassers in Griesheim scheint dieses Verfahren ein ausgezeichnetes zu sein. Die gesammte Condensationseinrichtung beschränkt sich auf eine ThonSchlange (von Ludw. Rohrmann in Kaushwitz), die in einem auf 30° C. gehaltenen Kühlfaß steht, und aus der die Salpetersäure ganz rein und stark (49 bis 49½° B., nur zuletzt schwächer) abläuft. Eine Vorlage mit zwei Hälften steht zwischen der Retorte und der Schlange, und empfängt von einer Seite das Gas, um es auf der anderen Seite in die, höher aufgestellte, ThonSchlange abzugeben, aus der die condensirte Säure in dieselbe Vorlage zurückläuft. Oben aus der Schlange entweicht das Untersalpetersäuregas in einen, einer größeren Anzahl von Apparaten gemeinschaftlichen Thurm, in dem man sie nach Belieben als flüssiges N_2O_4 oder durch Zufuhr von Wasser und Luft als schwache Salpetersäure gewinnen kann.

Die Verunreinigungen der künstlichen Salpetersäure können folgende sein. Chlor, Schwefelsäure, fester Rückstand, Eisen sind in bekannter Weise leicht nachzuweisen. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure werden am besten bestimmt, indem man die Säure aus einer Burette in eine warme, verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat einlaufen läßt, wie im nächsten Capitel beschrieben werden wird. (Der Einfluß der salpetrigen Säure auf das Volumengewicht der Salpetersäure ist schon S. 69 bemerkt worden.)

Jod erkennt man, indem man 1 cem zur Entfernung der niedrigeren Stioxyde und zur Oxydation allen Jods zu Jodsäure kocht, mit 5 cem vorher ausgekochtem Wasser verdünnt und einige Tropfen einer Lösung von Jodkalium und Stärke in luftfreiem Wasser zusetzt. Eine blaue Farbe zeigt die Anwesenheit von Jod in der ursprünglichen Säure durch die Reaction:



Nach Beckurts (Fischer's Jahressb. 1886, S. 305) ist diese Reaction weit empfindlicher als die gewöhnliche (Reduction der Jodsäure durch Zink und Ausziehen des freien Jods durch Schwefelkohlenstoff); aber selbstredend muß man einen Gegenversuch machen, um sich zu überzeugen, daß das angewendete Jodkalium nicht von vornherein jodsaures Kali enthält.

Folgende Kostenberechnung für Salpetersäure, welche aus der Praxis stammt, mag hier wiedergegeben werden, obwohl sie schon ziemlich alt ist (wie schon aus dem hohen Salpeterpreise hervorgeht), und ich auch sonst nicht dafür einstehen kann.

a) Für Säure von 36° B. (33° D.):

4 Cylinder à 200 kg Natronsalpeter zu 40 Frs.	320,00 Frs.
800 kg Schwefelsäure 60° B. zu 7 Frs.	56,00 "
500 „ geringe Braunkohle zu 1,80 Frs.	9,00 "
2 Arbeiter zu 3,50 Frs.	7,00 "
Zinsen und Abschreibung	10,00 "
Generalkosten	2,00 "
Verpackung etc.	70,00 "
1050 kg Salpetersäure 36° B.	474,00 Frs.
100 „ „ 36° „	45,14 "

b) Für Säure von 50° B. (53° D.):

300 kg Salpeter (getrocknet) zu 48 Frs.	144,00 Frs.
300 „ Schwefelsäure 66° B. zu 16 Frs.	48,00 "
300 „ Braunkohle zu 1,80 Frs.	5,40 "
Arbeitslohn	6,00 "
Diverse und Generalkosten	15,00 "
Kleine Ausgaben	14,00 "
180 kg Salpetersäure 50° B.	232,40 Frs.
Abzüglich 250 Bisulfit zu 8 Frs.	20,00 "
Also 100 kg Säure von 50° B. =	118 Frs. (ohne Verpackung).

Sorel giebt folgende neuere Kostenberechnung aus einer französischen Fabrik (St. Gobain) für 100 kg Salpetersäure von 36° B. (33° D.), bei Anwendung von zwei großen Cylindern:

Aufsicht ($\frac{1}{4}$ des Lohnes des Vorarbeiters)	0,59	Frsc.
Arbeitslohn	1,13	"
76,33 kg Salpeter zu 27 Frsc.	20,69	"
83,69 " Schwefelsäure 60° B. (71° D.) zu 2,25 Frsc.	1,89	"
36 kg Kohlen zu 2,15 Frsc.	0,77	"
Beleuchtung	0,27	"
Reparaturen	2,55	"
Allgemeine Kosten	0,65	"
	28,54	Frsc.
Abzüglich 88,54 kg Bisulfat zu 2,25 Frsc.	1,99	"
Kosten von 100 kg Salpetersäure 36° B.	26,55	Frsc.

Zum theilweisen Ersatz von frischer Salpetersäure wird in der Schwefelsäurefabrikation in ziemlich großer Menge auch die salpetersäurehaltige Schwefelsäure benutzt, welche in den Anilinfabriken bei der Darstellung des Nitrobenzols und in den Dynamitfabriken bei derjenigen des Nitroglycerins und in anderen analogen Fällen als Abfallproduct erhalten wird. Nur muß man selbstredend, namentlich bei der Säure vom Nitroglycerin, auf die sorgfältigste Entfernung aller Deltropfschen halten. Man kann diese Säuren im Gloverthurm herablaufen lassen; wenn dies angeht, so ist es immer noch der beste Weg zur Entfernung und Verwerthung der Stickstoffsäuren, da alle anderen Methoden unständlicher sind. Die Abfallsäure vom Nitrobenzol hat gewöhnlich noch 1,64 specif. Gewicht und einen Gehalt von etwa 1 Proc. NO_3H und $\frac{1}{4}$ Proc. Nitrobenzol. Die Nitroglycerinabfallsäure enthält bis 10 Proc. NO_3H neben 70 H_2SO_4 und 20 H_2O ; die Pyroxylinabfallsäure 11 bis 12 Proc. NO_3H , 72 H_2SO_4 , 5 H_2O . Man kann diese Abfallsäuren auch zum Ersatz eines Theiles der Schwefelsäure in der Salpetersäurefabrikation brauchen, oder die Salpetersäure daraus durch „Denitriren“ in ähnlicher Weise gewinnen, wie es im 8. Capitel beschrieben werden wird; vergl. auch das Patent von Hirsch, S. 85.

Der feste Rückstand von der Salpetersäurefabrikation, technisch als „Bisulfat“ bezeichnet (im Englischen „nitre-cake“), ist im Wesentlichen ein Gemenge von neutralem und saurem Natriumsulfat, zuweilen mit kleinen Mengen von unzersetztem Niträt. Wir behandeln dasselbe ausführlicher im zweiten Buche („Glaubersalz und Salzsäure“) und bemerken hier nur, daß der größte Theil davon in den Sodafabriken mit Kochsalz gemischt auf gewöhnliches Sulfat und Salzsäure verarbeitet wird. Ein Theil wird auch direct an die Glashütten verkauft, wo es jedoch nur unvorthellhaft verwerthet wird. Kirkman (Engl. Pat. Nr. 5703, 1889) will es als Absorptionsmittel für Ammoniak anwenden, wobei aber das Na_2SO_4 gar nicht verwerthet wird. Manche Fabriken sind gezwungen, es ganz wegzuerwerfen.

Giles, Roberts u. Boake (Engl. Pat. Nr. 11979, 1890) wollen das sogenannte „Bisulfat“ durch Zusatz von Schwefelsäure in ein „Pentasulfat“, $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{SO}_3 + 3\text{aq.}$, umwandeln, welches in eisernen Trommeln oder gewöhnlichen Fässern transportirt werden kann und für gewisse Zwecke günstige Verwendung findet.