universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Zehntes Kapitel. Reinigung der Schwefelsäure

urn:nbn:at:at-ubi:2-5160

Zehntes Capitel.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure des Handels, wie sie in den Bleikammern gewonnen wird, enthält stets eine Anzahl von Verunreinigungen, welche zum Theil von dem angewendeten Rohmateriale, besonders bei Kies, zum Theil von dem Salpeter, dem Wasser, den Bleikammern, dem Gloverthurme ꝛc. stammen. Da sie, wenn überhaupt auf fabrikmäßigem Wege, in dem Stadium gereinigt werden muß, auf dem wir jetzt angekommen sind, nämlich als Kammersäure, vor ihrer weiteren Concentration, so werden wir diesen Gegenstand jetzt behandeln, obwohl in der großen Mehrzahl der Fabriken eine Reinigung der Kammersäure nicht stattfindet und nicht stattzufinden braucht. Wir werden des Zusammenhanges wegen dabei auch die Darstellung ganz reiner, destillirter Schwefelsäure beschreiben, obwohl diese schon die fabrikmäßige, erst später zu beschreibende Concentration der Säure voraussetzt.

Die wesentlichen Verunreinigungen der Kammersäure können sein: Arsensäure, arsenige Säure, Antimonoxyd, Selen, Thallium, Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Kalk, Thonerde, Alkalien; schweflige Säure, Salpetersäure, salpetrige Säure, organische Substanzen.

Nach Kuhlemann (Wagner's Jahresb. f. 1872, S. 253) enthielt z. B. die Schwefelsäure zweier Harzer Hütten auf 100 g SO_3:

	a.	b.
Arsen . .	0,0088 g	0,0174 g
Antimon	0,0394 „	Spur
Kupfer .	0,0013 „	„
Eisen . .	0,0081 „	nicht bestimmt
Zink . . .	0,0087 „	„
Blei . . .	Spur	0,0231 g

Nach Bräunning (Preuß. Zeitschr. für Berg- ꝛc. Wesen 1877, S. 142) enthält die 50grädige (= 53° D.) Säure zu Oker im Harz im Durchschnitt 0,05 Proc. Arsen und 0,008 Proc. Antimon.

Nach freundlicher Auskunft der königl. Hüttenverwaltung in Freiberg enthält die Kammersäure daselbst meist 0,02, zuweilen aber bis 0,14 Proc. Arsen.

Selen ist in der Schwefelsäure von Kuhlemann, Scheurer-Kestner, Lamy u. A. gefunden worden (Wagner's Jahresb. f. 1872, S. 266); vergl. auch Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 157) und Lunge (Chem. Ind. 1883, S. 128); sein Vorkommen im Flugstaube und Kammerschlamme ist allbekannt.

Die meisten dieser Substanzen kommen theils in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie schädlich wirken könnten, theils sind sie für die allermeisten Verwendungen der Schwefelsäure ohne allen Einfluß; das Blei z. B. fällt schon bei der Verdünnung der Schwefelsäure fast ganz heraus, das Eisen bei ihrer Concentration in der Platinblase ꝛc. in Form von rosafarbenen Krystallen oder von weißlichen Krusten von wasserfreiem Ferrisulfat. Von größerer Wichtigkeit ist nur in manchen Fällen die Entfernung des Arsens, besonders bei gewissen daran sehr reichen Kiesen, und diejenige der Stickstoffverbindungen; letzteres, wenn die Schwefelsäure in Platingefäßen concentrirt werden soll.

Wesentlich ist schon die mechanische Klärung der Schwefelsäure, wobei geringe Mengen von Bleisulfat und namentlich auch von Selen eine anscheinend sehr bedeutende Trübung hervorrufen können. Schon die Einrichtung guter Flugstaubkammern bewirkt eine bedeutende Verbesserung in dieser Beziehung. Um die für die Concentration bestimmte Schwefelsäure, bei der die Trübung besonders lästig ist, zu klären, läßt man sie am besten durch mehrere Kammern hindurchfließen, und legt manchmal auf dem Boden der Hauptkammer noch Zickzackcanäle an, wodurch die suspendirten Theilchen sich großentheils absetzen. Man kommt so im Großen bis auf einen Rückstand von nur 3 mg im Liter. Auch die Einrichtung einer kleinen Vorkammer wirkt natürlich günstig in dieser Beziehung. Weit gründlicher aber wirkt die in Griesheim getroffene Einrichtung eines besonderen, mit Kieselsteinen gefüllten Thurmes, der zwischen dem Gloverthurme und der ersten (Haupt-) Kammer eingeschaltet ist, um als Staubfänger zu dienen. Dampf wird dort nicht zugeführt; die sich condensirende Säure zeigt 40 bis 43° B. (38 bis 42° D.) und die in der Hauptkammer gemachte Säure ist so gut wie völlig frei von Flugstaub.

Blei, Eisen (und Arsen) soll man durch Elektrolyse entfernen können (Journ. of the Franklin Institute V, 65). Blei wird nach Teed durch Salzsäure entfernt (Engl. Pat. Nr. 17612, 1887).

Reinigung der Schwefelsäure von Arsen.

Das Arsen findet sich nur selten und immer nur spurenweise in solcher Schwefelsäure, welche aus Rohschwefel dargestellt ist, und es wird in der That noch heutzutage die meiste Säure aus Rohschwefel speciell für solche Zwecke fabricirt, welche arsenfreie Säure beanspruchen. Dagegen enthalten die meisten Pyrite Arsen, und die aus ihnen gewonnene Säure ist daher auch stets arsenhaltig, aber in sehr verschiedenem Grade, je nach dem Arsengehalte des Pyrites selbst und nach der Art der Fabrikation.

Der Arsengehalt der Pyrite selbst wird ungemein verschieden angegeben; während die meisten Analysen der gangbaren Erze davon nur „Spuren“ bis zu Bruchtheilen eines Procentes anführen, will H. A. Smith gerade in den am meisten gebrauchten Sorten größere Mengen davon aufgefunden haben, nämlich im westphälischen Erze 1,878, im belgischen 0,943, im spanischen 1,651, im portugiesischen 1,745, im norwegischen 1,649 bis 1,708 Proc. arsenige Säure. Diesen Untersuchungen ist nicht ganz zu trauen, da sie von sämmtlichen übrigen

sehr abweichende Resultate ergeben haben. Ebenso wenig können wir seine Arsenbestimmungen in den verschiedenen Producten der Sodaindustrie, in welche das Arsen durch die Schwefelsäure hinein kommt, als richtig annehmen, da sie unglaublich hohe Zahlen ergeben (Einzelheiten in der ersten Ausgabe dieses Buches, **1**, 462).

Hjelt (Dingl. polyt. Journ. **226**, 174) fand im westphälischen Kies (von Meggen) nur 0,30, im norwegischen nur Spuren, im spanischen durchschnittlich 0,91 Proc. As. Bei Anwendung des letzteren fand er in den Abbränden 0,19 Proc., in dem Sulfat gar nichts, in der Salzsäure: a) Pfannensäure 23° B. (19° D): 0,066 Proc.; b) Herdsäure von 20° B. (16° D.): 0,014 Proc. As. Letztere enthält weniger, weil das Chlorarsen meist schon in der Pfanne fortgeht. In der Schwefelsäure selbst, die mit demselben spanischen Pyrit fabricirt war, fand er:

Kammersäure	0,202	Proc.	As,	davon	0,040	Proc.	als	As_2O_5
Gloverthurmsäure . . .	0,331	„	„	„	0,041	„	„	„
Gay-Lussacthurmsäure . .	0,341	„	„	„	0,132	„	„	„
Säure der letzten Kammer .	0,019	„	„					

Der höhere Gehalt der Gloverthurmsäure stammt von dem Arsengehalte der Gase; der Zuwachs an Arsensäure im Gay-Lussacthurme stammt natürlich von der oxydirenden Wirkung der Nitrose her.

Nach Davis (Chemical News **37**, 155) soll im Gloverthurme sämmtliche Arsensäure durch die Röstgase zu arseniger Säure reducirt und im Gay-Lussacthurme wiederum alles zu Arsensäure oxydirt werden. Seine Bestimmungen sind aber jedenfalls ganz unzuverlässig; sowohl Hjelt beweist dies, als auch viele eigene Analysen, in welchen ich stets beide Oxydationsstufen des Arsens neben einander nachgewiesen habe.

Filhol und Lacassin fanden in drei Sorten „reiner" käuflicher Schwefelsäure pro Kilogramm: 1,2870 g — 0,5691 g — Spuren von arseniger Säure (Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 212). Anderweitige Bestimmungen des Arsengehaltes käuflicher Schwefelsäure nach Schnedermann, Kerl, Filhol ꝛc. siehe unten; Kuhlemann's und Bräuning's Angaben sind schon oben angeführt worden.

Natürlich wird selbst bei gleichem Rohmateriale der Arsengehalt der Schwefelsäure sehr verschieden sein, je nachdem z. B. der Gascanal von den Pyritöfen zu den Kammern mehr oder weniger Gelegenheit zur Absetzung von arsenreichem Flugstaub bietet. Bei Anwendung eines Gloverthurmes enthält die Schwefelsäure weniger Arsen, weil ein großer Theil desselben sich unten in dem Thurme als Schlamm absetzt.

Zu Freiberg, wo gemischte Erze mit 2 bis 2,5 Proc. Arsen verhüttet werden, wird beinahe 97 Proc. des gesammten Arsens in den großen und gut gekühlten Flugstaubkammern, welche S. 274 beschrieben worden sind, verdichtet, so daß die Säure meist nur 0,02 Proc., nur ausnahmsweise bis zu 0,14 Proc. As enthält, während früher 0,25 oder selbst 0,5 Proc. As darin vorkam.

Eine Reinigung der Schwefelsäure von Arsen geschieht wohl nie, wenn sie für Soda- oder Düngerfabrikation ꝛc. gebraucht wird, und für die meisten

Fälle, wo es darauf ankommt, ſie arſenfrei zu haben, kaufen die Conſumenten die aus Rohſchwefel erzeugte Säure.

Ein Arſengehalt der Schwefelſäure iſt freilich für die meiſten Verwendungen derſelben unſchädlich, z. B. gänzlich unſchädlich für Superphosphat und für Sulfat, das in der Soda- oder Glasinduſtrie verwendet werden ſoll. Im letzteren Falle geht allerdings das Arſen größtentheils in die Salzſäure über, und muß auch dort verfolgt werden. Bei derjenigen Salzſäure, welche zur Chlorentwickelung benutzt wird, ſchadet das Arſen nicht; denn obwohl es jedenfalls wenigſtens zum Theil mit in den Chlorkalk gelangt, ſo wird es bei deſſen Benutzung dann als unlösliches und unſchädliches Calciumarſeniat auftreten. Um ſo ſchädlicher iſt ein Arſengehalt in ſolcher Schwefelſäure oder Salzſäure, welche in den Nahrungsgewerben irgend welcher Weiſe verwendet wird, alſo z. B. bei der Fabrikation von Stärkezucker, für die Gährung von Melaſſe, für Preßhefe, zum Auswaſchen der Wiederbelebungsknochenkohle der Zuckerfabriken ꝛc. A. W. Hofmann hat über einen Vergiftungsfall berichtet, wobei Brot dadurch arſenhaltig wurde, daß man deſſen Aufgehen durch Soda und arſenhaltige Salzſäure beförderte. Von mediciniſchem Gebrauche zu ſprechen iſt gar nicht erſt nöthig, da man dabei nie rohe Schwefelſäure und Salzſäure oder Präparate daraus anwenden ſollte.

Aber auch für manche rein techniſche Zwecke iſt ein Arſengehalt der Schwefel- (reſp. Salz-)ſäure unſtatthaft; ſchon zur Bereitung mancher Farben, zum Verzinnen von Eiſenblech ꝛc. (die mit arſenhaltiger Schwefelſäure gereinigten Eiſenbleche bekleiden ſich hier und da mit Flecken von reducirtem Arſen und nehmen an dieſen Stellen kein Zinn an; nach Goſſage, in Hofmann's Report by the Juries 1862, p. 12); dann aber namentlich auch wieder zur Darſtellung von Präparaten, welche ihrerſeits als Genuß- oder Arzneimittel dienen, und in welche ein Theil des Arſens übergehen könnte. Dazu gehören Weinſäure, Citronenſäure, Phosphorſäure, Schwefelmilch, Goldſchwefel ꝛc. Selbſt in Döbereiner'ſchen Zündmaſchinen darf man keine arſenhaltige Säure anwenden, weil der dabei ſich entwickelnde Arſenwaſſerſtoff den Platinſchwamm bald unbrauchbar macht. Man hat auch bemerkt, daß das mit ſtark arſenhaltiger Schwefelſäure aus Gaswaſſer gewonnene Ammoniumſulfat gelb wird, indem ſich dabei jedenfalls Schwefelarſen bildet. Daß man auch gefunden haben will, daß arſenhaltige Schwefelſäure für den Deacon'ſchen Chlorproceß ſehr ſtörend wirkt, wird bei der Beſchreibung dieſes Proceſſes erwähnt werden.

Es iſt daher in manchen Fällen für die Producenten von Wichtigkeit, ihre Säure, welche ſonſt zu ſtark arſenhaltig wäre, marktfähiger zu machen, und ſind daher eine Menge von Reinigungsmethoden vorgeſchlagen worden. Abſolut arſenfrei bekommt man dabei freilich die Säure nicht, aber doch hinreichend für alle praktiſchen Zwecke. Bloxam (Pharm. Journ. [2] 3, 606; Chem. Centralblatt 1862, S. 592; Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 205) fand bei Anwendung des von ihm angegebenen elektrolytiſchen Verfahrens zur Auffindung von Arſen nicht nur, daß alle als chemiſch rein verkauften Sorten Spuren davon enthalten, ſondern auch, daß man überhaupt auf keinem Wege abſolut arſenfreie Säure erhalten könne, außer wenn ſie aus reinem Schwefligſäure- und Stickoxydgas in

Glasapparaten, mit Vermeidung aller Kautſchuk- und Korkverbindungen, bei niedriger Temperatur dargeſtellt war; auch die Gaſe mußten in der Kälte oder bei ſehr mäßiger Wärme entwickelt werden.

Folgende Methoden ſind zur Abſcheidung des Arſens aus der Schwefelſäure angewendet worden.

1. Deſtillation der Schwefelſäure (Buſſy und Buignet, Dingl. polyt. Journ. **162**, 454; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 159) ſoll zum Ziele führen, und zwar viel vollſtändiger als Fällung mit Schwefelwaſſerſtoff, wenn das Arſen in Form von Arſenſäure vorhanden iſt, welche dann vollſtändig im Deſtillationsrückſtande bleibt; wenn aber arſenige Säure vorhanden iſt, ſo geht dieſe mit über. Da nun die käufliche Säure auch letztere zu enthalten pflegt, ſo ſoll man ſie mit Salpeterſäure behandeln, um alles Arſen in Arſenſäure überzuführen, dann die Säure mit etwas Ammoniumſulfat miſchen, zur Zerſtörung der ſalpetrigen Säure, und deſtilliren. Dabei ſoll das Arſen vollſtändiger als durch Schwefelwaſſerſtoff oder Schwefelbarium entfernt werden, und es wird zugleich die in dieſem Falle nothwendige Verdünnung der Schwefelſäure vermieden. Freilich iſt die Deſtillation der Schwefelſäure eine in der Großinduſtrie bisher noch gar nicht eingeführte Operation, und das Verfahren auf die Reinigung der Kammerſäure überhaupt nicht anwendbar.

Nach Blondlot (Compt. rend. **58**, 76; Dingl. polyt. Journ. **172**, 457) iſt die Anwendung von ſchwefelſaurem Ammoniak bedenklich, weil bei Ueberſchuß davon wieder Arſenſäure reducirt werden kann, und er empfiehlt deshalb, die Säure mit etwas Braunſtein oder Kaliumpermanganat zu erhitzen. Freilich behaupten, im Widerſpruche mit Blondlot, Buſſy und Buignet (Compt. rend. **58**, 981), daß nach directen Verſuchen Ammoniumſulfat im Ueberſchuß nicht reducirend auf Arſenſäure einwirke. Nach Lyte (Chem. News **9**, 172; Chem. Centralbl. 1864, S. 688; er wird manchmal als „Maxwell" citirt, was nur ſein Vorname iſt!) iſt zwar die Angabe von Buſſy und Buignet richtig, daß Arſen nur dann mit überdeſtillirt, wenn es als arſenige Säure vorhanden iſt; aber um von Anfang an ein völlig reines, von Stickſtoffverbindungen freies Product zu erhalten, ſetzt er der Schwefelſäure, zur Zerſtörung der letzteren, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Oxalſäure zu, erhitzt in einer Porcellanſchale unter Umrühren auf 110°, läßt auf 100° abkühlen, und ſetzt dann Kaliumbichromat in Pulver oder ſchwefelſaurer Löſung zu, bis das Grün in Gelbgrün übergegangen iſt und die Gegenwart freier Chromſäure anzeigt. Es iſt dann alles Arſen in Arſenſäure übergegangen und beim Deſtilliren erfolgt dann von Anfang an ein völlig reines Product. Uebermanganſaures Kalium iſt ebenſo anwendbar, aber theurer.

Ueber das Verfahren von Menzies wird im nächſten Capitel berichtet werden.

2. Entfernung des Arſens als Arſenchlorür, welches ſchon bei 125° ſiedet, alſo beim Erhitzen ſich vollſtändig verflüchtigt, lange ehe die Schwefelſäure zum Sieden gekommen iſt; man kann dieſes Verfahren auch ohne Verdünnung derſelben anwenden. Zu dieſem Zwecke haben Otto und Löwe Erhitzen der Säure mit Kochſalz vorgeſchlagen (Dingl. polyt. Journ. **132**, 205); Graeger Erhitzen mit Chlorbarium (ebend. **155**, 236; Wagner's Jahresb. f. 1860, S. 174),

wobei die Einwirkung nicht so stürmisch sein soll; Buchner empfahl 1845 einen Strom salzsaures Gas in siedende Schwefelsäure einzuleiten, und das salzsaure Gas nachher durch Erhitzen in freier Luft zu verjagen. Bussy und Buignet haben freilich bewiesen, daß man dadurch keine arsenfreie Säure erhält; Buchner führt dies aber (Chem. Centralbl. 1864, S. 600; Wagner's Jahresb. f. 1864, S. 161) darauf zurück, daß eben das Arsen auch als Arsensäure vorhanden sein könne, und behauptet, daß man völlig arsenfreie Säure bekomme, wenn man die Arsensäure in der Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kohle reducire, was durch die sich dabei entwickelnde schweflige Säure geschieht; dies kann sogar gleichzeitig mit dem Einleiten des salzsauren Gases stattfinden. Wenn Buchner's Angabe richtig ist, so erspart sie die höchst lästige Destillation. Nach Schwarz (Breslauer Gewerbebl. 1864, Nr. 7; Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 232) erhitzt man die Säure längere Zeit mit 1 Proc. Kochsalz und $^1/_4$ Proc. Kohlenstaub unter einem gut ziehenden Schornstein, was auf dasselbe herauskommt und bequemer scheint, aber in der größeren Praxis bedeutende Mißstände mit sich führt; bei verdünnter Säure gelingt der Proceß nicht vollständig, und beim Einbringen des Kochsalzes in concentrirte Säure findet leicht Bruch der Glasretorten statt. Nach Tod (Liebig's Jahresb. 1856, S. 292) genügt beim Einleiten von Salzsäure schon Erhitzen auf 130 bis 140°; bei Anwendung von Kochsalz muß aber auf 180 bis 190° erwärmt werden, um das Arsenchlorür auszutreiben. Selmi (Berl. Ber. 1880, S. 206) verdünnt die Säure mit ihrem halben Volum Wasser, setzt etwas Chlorblei zu und destillirt die erste Portion ab, in der sich alles Arsen als $AsCl_3$ vorfindet. Hager (Chem. Zeit. Rep. 1888, S. 234) wiederholt diesen Vorschlag, mit dem Zusatze, daß der als zweckmäßig vorgeschlagene Zusatz von Chloroform zu gefährlichen Explosionen führen könne.

3. Fällung des Arsens als Schwefelarsen. Dieses ist die einzige im fabrikmäßigen Maßstabe ausführbare Operation, bei welcher man zugleich den Vortheil hat, daß neben dem Arsen noch verschiedene andere Verunreinigungen (Blei, Antimon, Selen) gefällt und andere zerstört werden (schweflige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure). Unter allen Umständen muß die Fällung bei nicht zu großer Concentration der Säure vorgenommen werden; durch zu concentrirte Schwefelsäure wird der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegt (z. B. nach der Gleichung $3H_2S + SO_4H_2 = 4H_2O + 4S$); man muß also die Säure nur im Zustande von Kammersäure anwenden, wo möglich nicht über 50° B. Wenn das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so erfolgt seine Fällung viel langsamer, als wenn es als arsenige Säure existirt.

Man könnte es für das einfachste halten, den Schwefelwasserstoff sich in der Flüssigkeit selbst erzeugen zu lassen, und wollen wir zuerst die darauf hinzielenden Methoden und Vorschläge betrachten.

a) Fällung mit Schwefelbarium nach dem Vorschlage von Dupasquier 1845. Dieses Verfahren wird in Chessy factisch ausgeführt (Hofmann, Report by the Juries 1862, p. 12), und ist auch in den meisten anderen französischen Fabriken, welche überhaupt eine Reinigung der Säure vornehmen, in Gebrauch. Dabei bilden sich Bariumsulfat und Schwefelwasserstoff, welcher im statu nascendi gerade sehr energisch wirkt; auch hat das Verfahren den großen

Vortheil, nichts Lösliches in der Säure zurückzulassen. Man hat dagegen eingewendet, daß das Schwefelbarium rein sein und kein Bariumthiosulfat enthalten dürfe, weil sonst die bekannte Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, mit Ausscheidung von Wasser und Schwefel, vor sich geht; indessen ist dies unbegründet, weil auch das Bariumthiosulfat das Arsen als Schwefelarsen niederschlägt (siehe unten) und erst bei einem Ueberschusse davon, den man ohnehin vermeiden soll, die obige Reaction eintreten würde.

b) Schwefeleisen kann man nur in solchen Fällen anwenden, wo der Eisengehalt gar nichts schadet, also z. B. für Säure zum Verzinnen von Eisenblech, zum Verzinken (Galvanisiren) desselben ꝛc. Seine Anwendung ist daher sehr beschränkt.

c) Schwefelnatrium ist viel allgemeinerer Anwendung fähig, obwohl es ebenfalls der Säure einen fremden Bestandtheil, Natriumsulfat, zuführt, da dieses für die meisten Verwendungen der Säure unschädlich ist. Man kann es leicht durch Reduction von Sulfat mit Kohle darstellen und der zu reinigenden Schwefelsäure so lange zusetzen, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Das Filtriren des Niederschlages erfolgt ganz wie unten ausführlicher beschrieben (H. A. Smith in Bode's Uebersetzung, S. 20).

d) Rohes Schwefelcalcium (Sodarückstand) kann genau ebenso wie Schwefelnatrium angewendet werden, mit demselben Nachtheil, daß man fremde Substanzen in die Säure einführt.

e) Schwefelammonium wird von Thomson (Engl. Pat. Nr. 6215, 1884) zur Niederschlagung von Arsen und Antimon, und zu gleicher Zeit zur Zerstörung der salpetrigen Säure in Kammersäure empfohlen. Er filtrirt die Säure dann über fein vertheiltes Blei.

f) Natriumthiosulfat oder Bariumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron oder Baryt) werden sehr empfohlen; das letztere ist zwar natürlich kostspieliger, läßt aber wiederum keinen löslichen Körper in der Säure. Die dabei ins Spiel kommende Reaction ist folgende:

$$As_2O_3 + 3\,S_2O_3Na_2 = As_2S_3 + 3\,SO_4Na_2.$$

Nach W. Thorn (Dingl. polyt. Journ. **217**, 495) wird das Natriumthiosulfat in mehreren Fabriken factisch angewendet, indem man Kammersäure von 50° B. (53° T.) auf 70 bis 80° erwärmt und mit der erforderlichen Menge des Reagenses in Lösung oder als Pulver gut durchrührt. Das Schwefelarsen scheidet sich in Flocken aus, welche sich bald zusammenballen und auf den Boden des Behälters sinken; man zieht die klare Säure ab und reinigt neue Quantitäten in demselben Behälter, bis man endlich zu viel Schwefelarsen am Boden hat, worauf man es entfernt und auswäscht. Die Ausführung ist äußerst einfach, und wenn ein Ueberschuß an dem Reagens vermieden wird, so tritt nur wenig schweflige Säure auf. Der durchschnittliche Arsengehalt der Kammersäure von 50° B. betrug in einer Fabrik vor dem Reinigen 0,098 Proc., nach dem Reinigen 0,004 Proc. Die gereinigte Säure enthält 0,3 bis 0,4 Proc. Natriumsulfat, was für die meisten Fälle ganz unschädlich ist.

In einigen Fällen ist die Anwesenheit des Natriumsulfats in der Säure unangenehm, und natürlich kann man auf diesem Wege nicht die allerstärkste Säure erhalten. Es ist daher vorzuziehen, Bariumthiosulfat anzuwenden, welches leicht erhalten wird, wenn man mäßig concentrirte Lösungen von Natriumthiosulfat („Antichlor“) und Chlorbarium mischt; das meiste Bariumthiosulfat schlägt sich in krystallinischer Form nieder und wird durch ein Vacuumfilter von der Mutterlauge getrennt. Die zu reinigende Säure wird auf etwa 80° erwärmt und gut umgerührt (was am besten durch Einblasen von Luft geschehen kann); die nöthige Menge Bariumthiosulfat wird eingebracht und die Temperatur auf 80 bis 100° gehalten, bis alles Arsen nach folgender Gleichung niedergeschlagen ist:

$$As_2O_3 + 3\,BaS_2O_3 = As_2S_3 + 3\,BaSO_4,$$

wobei also nichts Lösliches in der Flüssigkeit gelassen wird. Der gemischte Schlamm von Schwefelarsen und Bariumsulfat setzt sich schnell ab, wird durch Decantiren oder Filtration getrennt und ausgewaschen. Wo das Bariumsulfat einen gewissen Werth hat, kann man es leicht durch Kochen des Schlammes mit Kalkmilch wiedergewinnen, wobei das Arsen sich auflöst und aus der Lösung wieder zur Verarbeitung auf gelbes Arsenglas niedergeschlagen werden kann, während das rückständige Bariumsulfat der gewöhnlichen Behandlung auf Chlorbarium unterzogen wird. Dieses Verfahren wird thatsächlich im Großen ausgeführt, kommt aber nicht so billig, wie die Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu stehen und eignet sich nicht so gut zur Reinigung der viel Arsen enthaltenden Säuren.

g) Fällung durch Schwefelwasserstoffgas. Dies ist das im Großen am meisten übliche Verfahren. Die früher zu Oker und Freiberg ausgeübten Processe sind in der ersten Auflage dieses Buches, **1**, 437 bis 440, beschrieben und abgebildet. Hier wollen wir daraus nur die Analysen von Schnedermann für die Säure vor und nach der Reinigung geben:

a) Ungereinigte Säure in 10 000 Thln.:

	Arsenige Säure	Bleisulfat
Specif. Gew. 1,832	11,86	3,74
„ „ 1,837	13,19	2,85
„ „ 1,836	14,21	5,21

b) Nach der Reinigung in 10 000 Thln.:

Schwefeltrioxyd	7749,10
Wasser	2243,54
Bleisulfat mit Spuren von Kupfersulfat	1,72
Kalium- und Natriumsulfat	1,35
Calciumsulfat	0,58
Ferrosulfat	2,91
Arsenige Säure	0,31
Antimonoxyd	0,49

Die Säure ist völlig frei von Stickstoffverbindungen. Später ist man nach Kerl auf nur 3,15 Thle. arsenige Säure und Antimonoxyd zusammen, und 11,28 Thle. Bleisulfat in 100 000 Thln. gekommen.

Eine genaue Beschreibung des älteren Fällungsapparates zu Oker hat Knocke gegeben (Dingl. polyt. Journ. **165**, S. 185; Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 145).

Nach gefälliger Auskunft der königlichen Hüttenverwaltung zu Freiberg enthalten die verhütteten Erze ursprünglich 2 bis 2,5 Proc. Arsen (As), wovon etwa 97 Proc. im Flugstaube bleiben und 3 Proc. in die Kammern gelangen. Die Kammersäure enthält vor der Reinigung meist 0,02, nur ausnahmsweise bis 0,14 Proc. As; in diesem Zustande wird sie im Gay-Lussacthurme und zur Superphosphatfabrikation verwendet. Alle andere Säure wird nach im Folgenden genau beschriebenen (noch heute in Freiberg ebenso in Thätigkeit stehenden) Verfahren gereinigt und enthält dann nur 0,0002 Proc. As_2O_3.

Ich benutze hierbei hauptsächlich Bode's sehr ausführliche Angaben in Dingl. polyt. Journ. **213**, 25 (Wagner's Jahresber. f. 1874, S. 259). Nach der früheren Methode mußte man die Schwefelsäure einer dreimaligen Behandlung unterwerfen, ehe die Fällung genügend war, und die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs in Thontöpfen war auch sehr umständlich. Bei Vergrößerung der Production mußte man andere Einrichtungen treffen, wie folgt.

1. Darstellung von Schwefelwasserstoff. Dazu wird ein Rohstein erschmolzen, welcher wesentlich aus FeS besteht, und zugleich das in den Rohmaterialien enthaltene Silber auf das Dreifache concentrirt. Die Arbeit findet in einem Schachtofen mit sieben Formen statt; die Beschickung ist folgende:

16,1	Proc.	Stuffkies, mit 33 Proc. Schwefel im Mittel,
0,3	„	gerösteter Stuffkies,
0,6	„	Abbrände von der Schwefelarsensublimation, mit durchschnittlich 20 Proc. Schwefel,
83,0	„	Bleischlacken, mit 30 Proc. Kieselsäure
100,00	Proc.	

Man setzt von dieser Beschickung täglich 20 bis $21\frac{1}{4}$ Tons durch, mit einem Aufwande von $3\frac{3}{4}$ bis 4 Tons Koks (19 Proc. der Beschickung). Die Ausbeute ist $13\frac{1}{2}$ Proc. der Beschickung an Schwefeleisen (80 Proc. des Erzes); Schmelzkosten 25 bis 30 Pfg. pro 50 kg Beschickung. Die Quelle giebt eine genaue Beschreibung des Ofens.

Der Rohstein wird in faustgroße Stücke zerschlagen und in die Schwefelwasserstoffentwickler gebracht; diese erhalten 4 bis 5 Tons auf einmal, was 8 bis 10 Wochen vorhält. Dann fügt man schwache Schwefelsäure von 30 bis 40° B. (26 bis 38° D.) zu (erhalten beim Auswaschen des Schwefelarsens); später geht man auf 20° B. (16° D.) herunter. Jeder Apparat erhält täglich 250 kg Säure von 20° B. Aus 5 Tons Rohstein erhält man $7\frac{1}{4}$ Tons Eisenvitriol, dessen Gewinnung aus den schwachen Laugen in bekannter Weise erfolgt. Die Schwefelwasserstoffentwickler sind in Fig. 255 bis 261 näher dargestellt. Es sind Holzkästen *A* und *B* aus 59 mm starken Bohlen, mit Blei ausgekleidet, und durch ein Bleirohr *a* verbunden. Der Kasten *A* (1,699 m im Quadrat, 1,557 m hoch) wird nach Abnahme des Deckels *C* oder durch das Mannloch *b* mit Rohstein beschickt; der Deckel dann durch 30 Schrauben gedichtet, nachdem

Fig. 255.

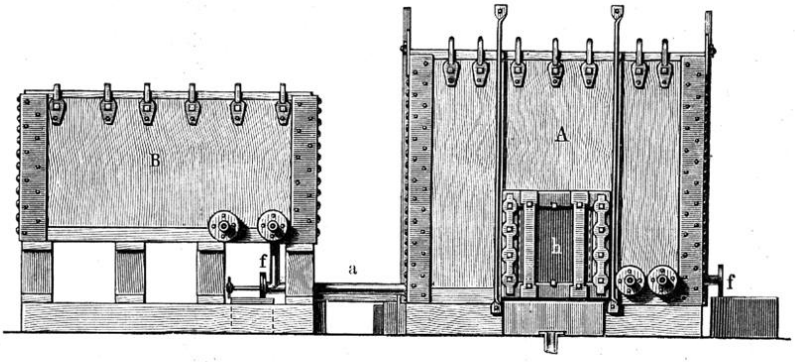


Fig. 256.

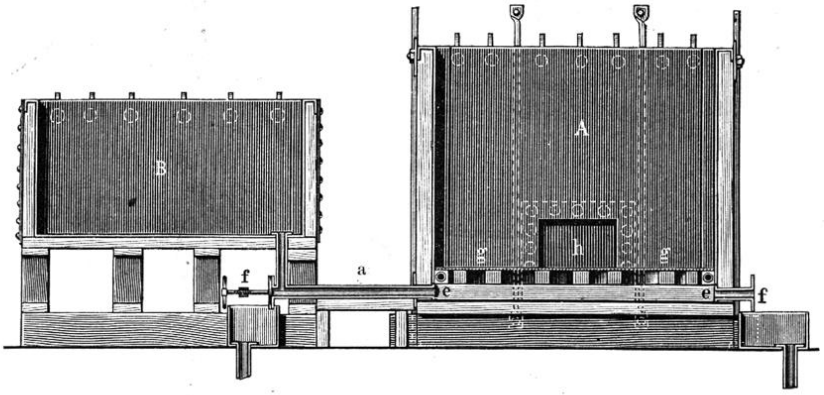
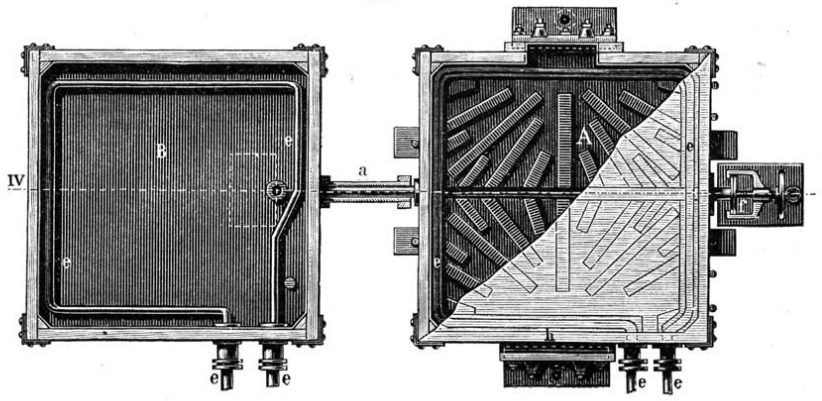


Fig. 257.



vorher ein Gummistrang eingelegt ist. Die Schwefelsäure wird durch das Rohr *c* eingefüllt. *B* hat ebenfalls einen Deckel, aber ohne Gummidichtung, da es nur die Eisenvitriollaugen aufzunehmen hat, welche durch den Druck des Gases in den Waschapparaten Fig. 260 und 261 und dem Regulirungsventile hinübergetrieben werden, ganz wie bei den Laboratoriumsapparaten. Der Kasten *A* ist sehr solid armirt, und alle Eisentheile sind überbleit. Dampfrohre *e* verhindern die Bildung von Eisenvitriolkrystallen; durch *f* fließen die Laugen ab. Auf dem Boden von *A* wird durch strahlenförmig gestellte Schamottesteine (Fig. 257) ein

Fig. 258.

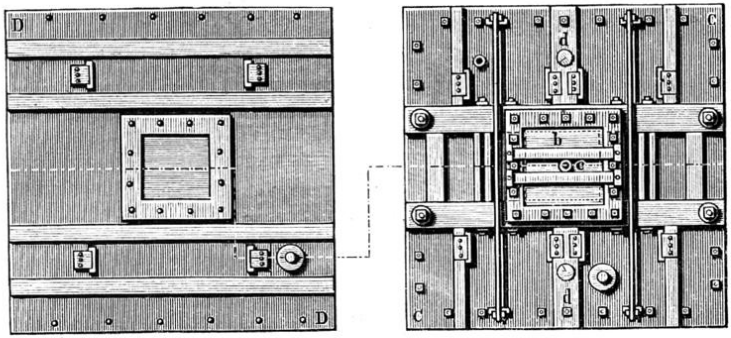


Fig. 259.

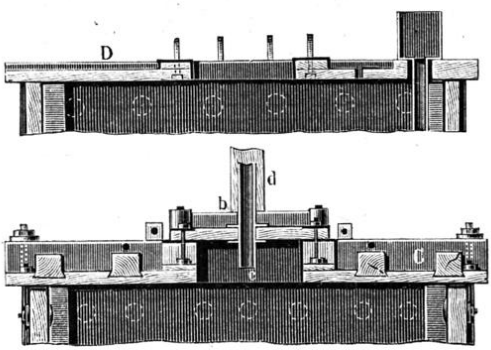


Fig. 260.

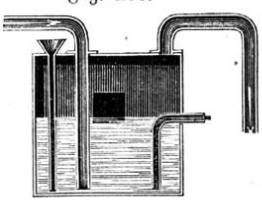
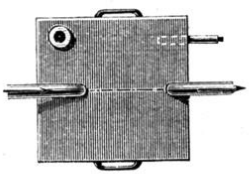


Fig. 261.



Rost gebildet, auf welchem ein Bleisieb *g* liegt, und auf dieses kommt der Rohstein. Durch die seitlichen Mannlöcher *h* kann man die silberhaltigen Rückstände auskratzen. Auf je 5 Tons Kammersäure rechnet man durchschnittlich 75 kg Rohstein.

2. Ausfällung des Arsens. Die Kammersäure von 50° B. (53° D.) wird unverdünnt und ohne Erwärmung der Behandlung mit H_2S unterzogen; der Fällapparat reinigt täglich bequem 15 Tons Schwefelsäure in nur einmaliger Behandlung. Er ist in Fig. 262 bis 268 dargestellt und bildet

einen viereckigen Thurm von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 4,956 m wirksamer Höhe. Er ist in bekannter (im Original ausführlich beschriebener und aus den Figuren ersichtlicher) Weise aus einem Holzgerüste und Blei von 50 kg pro Quadratmeter errichtet. Der Schwefelwasserstoff tritt unten bei *h* ein, die

Fig. 262.

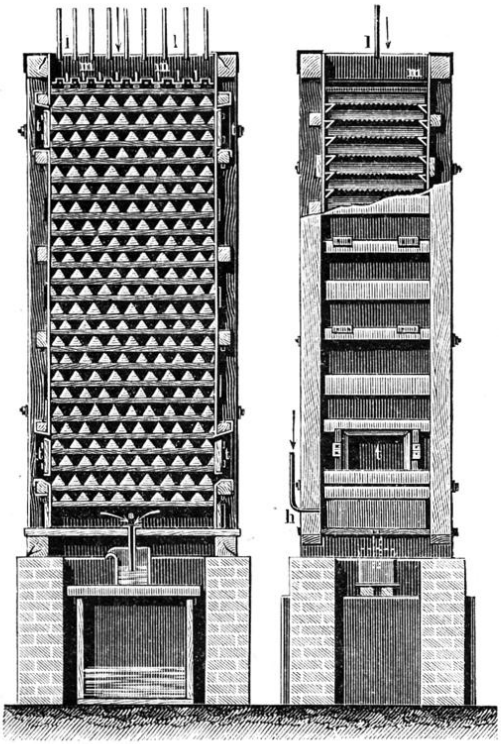


Fig. 263.

Fig. 264.

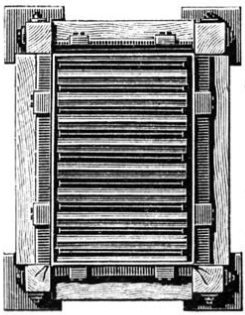


Fig. 265.

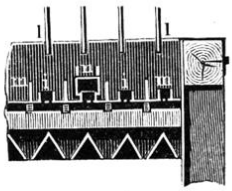


Fig. 266.

Fig. 267.

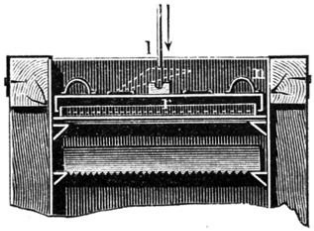
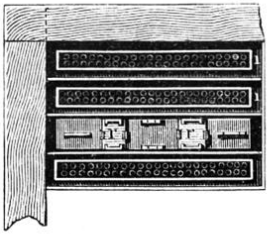


Fig. 268.



mitgerissene Luft und der Wasserdampf oben aus. Der Thurm ist mit 24 Reihen von $\wedge$ förmigen Bleidächern von 142 mm Höhe und Basis, aus Blei von gleicher Stärke wie der Thurm, ausgefüllt; die unteren Seiten der Dächer sind ziemlich fein sägezahnförmig ausgeführt (Fig. 267). Durch diese Zacken kann

die Säure nicht in Strahlen und Fäden, sondern nur in einzelnen Tropfen herabfallen, welche beim Aufschlag auf das nächst tiefere Dach verspritzen und dem Gase große Oberfläche darbieten. In jeder Reihe befinden sich neun Dächer, so unter einander versetzt, daß der Durchgangsstelle zwischen zwei Dächern immer ein Dachfirst in der nächst tieferen Reihe entspricht. Sie sind 992 mm lang, und beiderseits lose auf überbleite Leisten mit je 24 mm Auflage gelegt; der senkrechte Abstand der Leisten ist 177 mm, der Zwischenraum zwischen den Dachreihen also 35 mm.

Die Säure läuft an der Decke bei *l* durch neun Bleiröhren mit Trichtern und Regulirungshähnen ein, gerade über je einem Bleidache mit hydraulischem Verschluß und Kipptrog, deren Details in Fig. 267 und 268 angegeben sind.

Die Bleidächer dürfen in dem Thurme nicht angelöthet werden, da es, wenn auch selten, vorkommt, daß sich Klumpen von Schwefelarsen zwischen sie festklemmen. Man kann sie bisweilen durch Einlassen von Dampf abschmelzen und entfernen.

3. Das Filtriren und Auswaschen des Schwefelarsens wäre auf gewöhnlichem Wege eine sehr umständliche Arbeit. In Freiberg benutzt man dazu einen vorzüglichen Apparat [1]), welcher in Fig. 269 bis 271 dargestellt ist.

A ist der Vacuumkessel, *B* das Filtrir- und Auswaschgefäß. Der erstere ist ein kleiner, ausrangirter Dampfkessel von 0,566 m Durchmesser und 1,699 m Länge. Durch *a* strömt der Dampf aus einem Dampfkessel ein, durch *b* geht die Luft mit dem Condensationswasser fort, und der Hahn daselbst wird erst geschlossen, wenn schon einige Minuten Dampf durchgegangen ist. Dann wird *b* und darauf *a* geschlossen, und der Kessel kurze Zeit der Abkühlung überlassen, damit sich der Dampf condensire. Dann öffnet man den Hahn *c*, welcher den Vacuumkessel mit dem Raume unterhalb der Filtrirschicht im Kasten *B* verbindet. Dieser ist schon vorher mit der zu filtrirenden Säure angefüllt, und wird deren Niveau immer auf gleicher Höhe erhalten, damit in der sonst frei werdenden Schicht von Schwefelarsen keine Risse entstehen, durch welche Luft eintreten und das Vacuum vernichten würde. Durch mehrmaliges Schließen von *c*, Oeffnen von *a* und *b*, Verdrängen der Luft durch Dampf und Abkühlen des Kessels *A*, kann man bis auf $^2/_3$ bis $^3/_4$ Atmosphären Ueberdruck kommen. (Vermuthlich würde man mit weniger Dampf und Arbeit auskommen, wenn man, wie in England, eine Luftpumpe anwendete.) Man kann auch mit demselben Vacuumkessel (oder derselben Luftpumpe) eine größere Anzahl von Filtrirgefäßen betreiben und diese nach Belieben füllen, auswaschen ꝛc., da der Hahn *c* es erlaubt, jedes derselben zu isoliren.

Die Filtrirkästen *B* selbst sind aus 47 mm starken Bohlen, am Boden noch extra durch eine Bohle *e* (Fig. 271) verstärkt, mit Bleiblech überzogen, von 1,133 × 1,699 m Grundfläche und 0,566 m hoch. Ein doppeltes Pflaster von säurefesten Schamottesteinen läßt eine Rinne, welche mit dem angelötheten Ab-

[1]) Genau dasselbe Princip wird schon seit vielen Jahren in England zum Filtriren des Kalkschlammes beim Kausticiren der Soda und vielen anderen Zwecken angewendet. G. L.

flußrohre *l* communicirt. Dieses mündet in das Zwischengefäß *C*, an dessen Deckel Verbindungsröhren mit dem Manometer *o* und dem Vacuum *A*, vermittelst *c*, angebracht sind; *m* führt die Säure nach dem Ablaufgefäß *n*; jedoch muß das Rohr *m n* länger sein als die Höhe einer vom Atmosphärendruck emporgetriebenen Wassersäule, damit die Säure nicht nach *c* hinüberdringen kann. Ueber den Schamottesteinen in *B* liegt eine Schicht *n* von gepochten Quarzstücken (Fig. 271), unten von Wallnußgröße, oben feinere Graupen, darüber ein fein

Fig. 269.

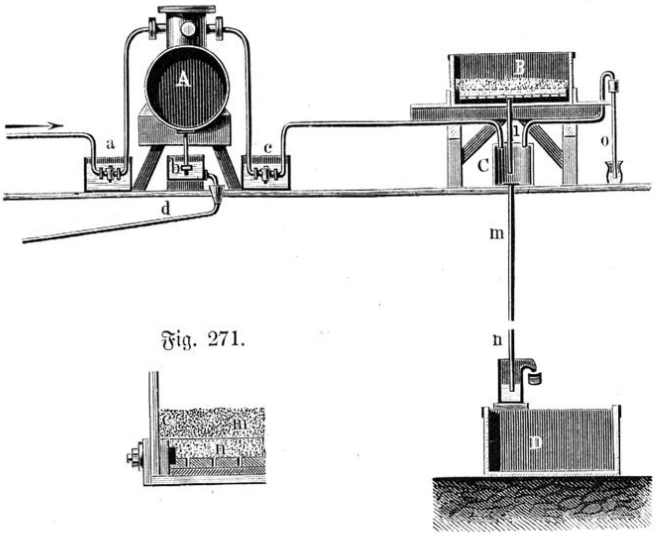
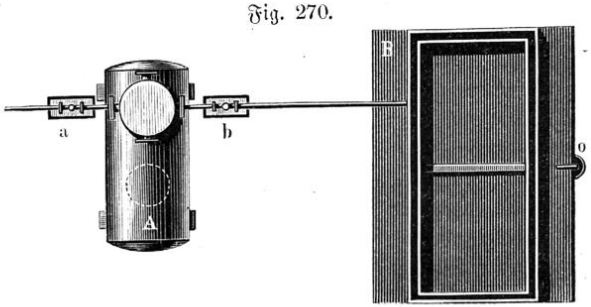


Fig. 271.

Fig. 270.



gelochtes Bleiblech und zu oberst eine Schicht *m* von gepulvertem Schwefelarsen; die ganze Filtrirschicht ist 0,283 m über dem Boden des Gefäßes hoch. Da, wo die Säure einläuft, liegt ein Bleiblech, um die oberste Filtrirschicht nicht zu beschädigen. Alle zwei bis drei Wochen muß man die Schichten *n* und *m* und das Sieb aus dem Gefäße entfernen und die Quarzbrocken, sowie das Schwefelarsen in Wasser abspülen. Mehrere Montejus und eine kräftige Luftpumpe sind bei der ganzen Einrichtung unumgänglich nöthig.

In Oker arbeitet man ganz ähnlich wie in Freiberg (Zeitſchr. f. das chem. Großgew. 1, 73 und Bräunning, S. 142), unterzieht übrigens dort nur denjenigen Theil der Säure einer Reinigung, welcher nicht an Großconſumenten, namentlich an Superphosphatfabriken verkauft wird. Man findet es dort für vortheilhafter, die Säure auf 47 bis 48° B. (48 bis 50° D.) zu verdünnen, und zur Einleitung der Entwickelung mit Waſſerdampf zu erwärmen.

Ein engliſches Patent von Mc Kechnie und Gentles (Nr. 3229, 25. Auguſt 1877) enthält ganz daſſelbe Verfahren, ohne alle weſentlichen Modificationen.

Leroy W. Mc Cay (Chem. Ind. 1889, S. 371) will die Niederſchlagung des Arſens durch H_2S dadurch erleichtern, daß er die Operation unter Druck und mit mechaniſchem Umrühren ausführt. (Ein ſolches Verfahren mag im Laboratorium ſehr gut ſein, iſt aber für den Großbetrieb viel zu umſtändlich.)

Kupfferſchläger (Bull. Soc. Chem. 44, 353) verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Waſſer, behandelt mit SO_2, um die Arſenſäure und Salpeterſäure zu arſeniger und ſalpetriger Säure zu reduciren und läßt dann H_2S durchſtreichen, um alles As, Pb und Se zu fällen. Dieſen Vorſchlag wiederholt er ohne alle Abänderung nochmals im Monit. Scient. 1889, p. 1434.

Die Darſtellung von Schwefelwaſſerſtoff kann man, wo nicht, wie in Freiberg, ein „Stein“ leicht erhältlich, aber eine Sodafabrik in der Nähe iſt, in billiger Weiſe aus Sodarückſtand bewirken. Hartmann ſtellt jenes Gas dar, indem er Pyritofengaſe durch einen mit glühendem Koks gefüllten Schachtofen leitet. Wenn die Temperatur zu ſehr geſunken iſt, ſo unterbricht man den Strom von SO_2 und bläſt Luft ein, bis durch Verbrennung von Koks die Hitze wieder geſtiegen iſt. Oder aber man miſcht die unreine Schwefligſäure mit den Dämpfen von Kohlenwaſſerſtoffen und läßt das Gemiſch durch glühende Retorten ſtreichen (D. R.-P. Nr. 9275).

In einer amerikaniſchen Fabrik fand ich Schwefelwaſſerſtoff für den vorliegenden Zweck dargeſtellt durch Zerſetzung von ſpeciell dazu fabricirtem Schwefelnatrium mit Schwefelſäure.

Für den Gebrauch in Accumulatoren muß die Schwefelſäure möglichſt arſenfrei ſein. Arſanual will dies bequemer als durch Behandlung mit Schwefelwaſſerſtoff dadurch erreichen, daß er 4 bis 5 ccm „Brennöl“ (augenſcheinlich iſt Rüböl gemeint) auf 1 Liter Schwefelſäure gießt, wodurch ſich Glycerinſchwefelſäure bildet und alle fremden Stoffe (Arſen, Blei ꝛc.) als Seifen gefällt werden (?). Ebenſo verfährt v. Gothard, der vorſchreibt, obiges Gemiſch zu ſchütteln, 12 Stunden ſtehen zu laſſen, in Waſſer zu gießen und nach dem Erkalten den klebrigen Schaum von der jetzt vollkommen reinen Säure abzuſchöpfen (Chem.-Ztg. 1892, S. 163).

Reinigung der Schwefelſäure von Stickſtoffverbindungen.

Schon bei der Reinigung der Schwefelſäure von Arſen iſt es angegeben worden, daß dabei auch die Stickſtoffſäuren meiſt gleichzeitig entfernt werden, und zwar immer, wenn die Reinigung durch Schwefelwaſſerſtoff geſchieht. In der

Mehrzahl der Fabriken tritt freilich eine solche Reinigung von Arsen gar nicht ein; es ist aber für fast sämmtliche Verwendungen der Schwefelsäure der geringe Gehalt an Stickstoffverbindungen, welchen die Kammersäure besitzt, so unwesentlich, daß eine Entfernung derselben ganz unnöthig ist. In allen Fällen jedoch, wo die Schwefelsäure in Platinapparaten concentrirt werden soll, muß sie möglichst von absorbirten Säuren des Stickstoffs befreit werden, weil sie, wie wir später sehen werden, im anderen Falle das Platin viel stärker angreift. Es wird, seitdem dies bekannt ist, eine solche Reinigung auch wohl stets unternommen. Dafür sind nun verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

1. Reinigung mit schwefliger Säure. Payen hat dazu eine Vorrichtung angegeben, nämlich eine Bedeckung der ersten Concentrationspfanne, mit Scheidewänden, welche das Gas zweimal hin und her zu gehen zwingen, und worin nun schwefligsaures Gas von den Röstöfen circulirt. Auch soll man statt dessen eine überwölbte Pfanne anwenden können. Dieser Apparat ist aber sehr ungenügend, um seinen Zweck zu erreichen, weil die Berührung der schwefligen Säure mit der Kammersäure eine zu oberflächliche ist. In wirklich vollkommener Weise kann der Zweck in allen Fabriken erreicht werden, welche mit dem Gloverthurme arbeiten; man kann die Säure darin nicht nur vollkommen denitriren, sondern ihr sogar einen kleinen Gehalt an schwefliger Säure geben, wobei sie das Platin am wenigsten angreift (s. u. Scheurer-Kestner's Versuche); leider aber kann man die Gloverthurmsäure ihres großen Eisengehaltes wegen meist nicht zur Concentration in Platin verwenden (vergl. S. 546).

In manchen Fabriken ist hierzu eine kleine Vorkammer bestimmt, in welcher am Boden mehrere an abwechselnden Enden offene Scheidewände angebracht sind, so daß die von der nächsten (großen) Kammer herkommende Säure einen langen Umweg machen muß, ehe sie an der Stelle ankommt, wo sie zum Gebrauch abgezogen wird. Dies geschieht in der Absicht, die Kammersäure vollständig zu denitriren und sie schweflig zu machen, indem die frischen Röstgase auf diese Säure mit voller Stärke einwirken. Die so behandelte Säure wird dann zur Concentration in Platinblasen verwendet. Die Entfernung des Salpeters (und zugleich auch des Selens) wird noch vollständiger erreicht, wenn man mittelst eines Injectors Röstgase in fein vertheilten Strahlen durch die Säure bläst und dann die Ablagerung des Schlammes durch Führung der Säure in langen Canälen bewirkt (vergl. auch S. 573).

2. Behandlung mit Schwefel ist von Barruel vorgeschlagen worden. Man wendet ihn als Schwefelblumen an, die man, in Kapseln aus gebranntem Thon gefüllt, in die erste Pfanne einsetzt, in der die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels steigt (?) und in der die Schwefelsäure am wasserreichsten ist. Man muß dabei mit Sorgfalt verfahren und besonders darauf achten, daß kein überschüssiger Schwefel in die nachfolgenden Pfannen gelangt, weil starke, heiße Schwefelsäure bekanntlich durch Schwefel zu SO_2 reducirt wird, wobei auf 1 Thl. S $6^1/_8$ Thle. SO_4H_2 verloren gehen. Nach Bode (Gloverthurm, S. 3) ist jedoch dieses Verfahren mangelhaft; so lange der Schwefel noch als Pulver vorhanden ist, ist seine Wirkung sehr gering, während das Blei von den Stickstoffsäuren schon angegriffen wird. Später, mit zunehmender Tempe-

ratur, schmilzt der Schwefel und gelangt in Tröpfchen an die Oberfläche der heißen Säure, wo er zum größten Theile als SO_2 in die Luft entweicht.

3. Die Anwendung von organischen Substanzen. Oxalsäure nach Löwe ist schon oben, bei der Reinigung von Arsen, angeführt worden. Wackenroder hat Zucker vorgeschlagen. Skey empfiehlt Schütteln mit Holzkohle, jedoch nur für verdünnte Säure (Chem. News **14**, 217).

Olivier wendet etwas Alkohol in den Bleipfannen an (Rapports du Jury international 1876, **7**, 35).

Keines dieser Mittel wird in der Großpraxis allgemeiner angewendet.

4. Ammoniumsulfat ist zu dem betreffenden Zwecke von Pelouze vorgeschlagen worden (Annal. Chim. Phys. **77**, 52) und hat sich am meisten bewährt. Man kann damit die Schwefelsäure so vollständig von Säuren des Stickstoffs befreien, daß sie sich durch den ersten Tropfen Chamäleonlösung roth färbt. Dabei entweicht Stickstoff nach folgenden Gleichungen:

$$N_2O_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 4N$$
$$3NO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 7N$$
$$3NO_3H + 5NH_3 = 9H_2O + 8N$$

Dieses Mittel wird jetzt allgemein für die zur Concentration in Platin bestimmte Säure angewendet. Es genügen bei normalem Gange 0,1 bis 0,5 kg davon zur Reinigung von 100 kg Säure. Zuweilen scheint aber der Zusatz von Ammoniumsulfat in einem widersinnigen Ueberschusse zu geschehen; Gintl (Wagner's Jahresber. 1880, S. 259) fand in sogenannter „chemisch reiner Schwefelsäure" einmal 5 Proc. Ammoniak.

Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 706) empfiehlt die Behandlung mit Ammoniumsulfat auch für die zur Erzeugung von Kohlensäure in der Fabrikation von mousirenden Getränken bestimmte Schwefelsäure, da schon eine sehr geringe Menge von salpetriger Säure (0,026 Proc. N_2O_3) bewirkt, daß das Getränk trübe und der Geschmack der zugesetzten Ingwereſſenz u. dergl. zerstört wird.

Nörrenberg (Chem. Ind. 1890, S. 363) zeigt, daß die zuweilen bei 60grädiger Säure des Handels (71° T.) vorkommende rothe Färbung durch die Berührung von schwach nitroser Säure mit dem Eisen der Behälter entsteht. Das Eisen wirkt auf die salpetrige Säure, wobei Stickoxyd gebildet wird, das sich in der gleichzeitig entstehenden Eisenvitriollösung mit rother Farbe auflöst. Oxydirende Reagentien heben die Färbung auf, indem das Oxydulsalz dadurch in Oxydsalz und das NO in N_2O_3 übergeht. Vollständig denitrirte Säure nimmt bei Aufbewahrung in eisernen Behältern keine Farbe an; ebensowenig auch 66grädige Säure, welche viel weniger auf Eisen wirkt als 60grädige. Dieselbe Farbe kann in den kleinen Vorkammern auftreten, wo die schweflige Säure vorherrscht und Eisen als Flugstaub zugegen ist, so daß die Bedingungen zur Entstehung einer Lösung von NO in $FeSO_4$ vorhanden sind. In der Hauptkammer, wo die nitrosen Gase vorherrschen, zeigt sich jene Färbung nie, weil hier das Eisen als Oxydsalz vorhanden sein muß.

Darstellung völlig reiner Schwefelsäure.

Hayes hat vorgeschlagen (Dingl. polyt. Journ. **110**, 104), die aus der Bleipfanne kommende Schwefelsäure von 1,76 Volumgewicht mit so viel Salpeter zu versetzen, um den größten Theil aller etwa vorhandenen Salzsäure zu zerstören, sowie die schweflige und arsenige Säure vollständig zu oxydiren, und durch Zusatz von $^1/_{300}$ Ammoniumsulfat die salpetrige Säure ꝛc. wieder zu zerstören; dann bis 1,78 Volumgewicht zu verdampfen, etwas Bleioxyd zuzugeben, in Bleigefäßen abkühlen und klären zu lassen, und die klar abgezogene Säure in flachen Bleigefäßen auf — 18° abzukühlen. Dabei krystallisirt dann das Hydrat $SO_4H_2 + H_2O$ heraus; man decantirt die Mutterlauge, welche alle Unreinigkeiten enthalten soll, von den Krystallen, wäscht diese mit reiner Säure ab, schmilzt sie (es sind vierseitige Prismen mit oft 25 mm breiten und 32 mm langen Flächen) in reinen Bleikesseln und verwendet sie in diesem Zustande oder concentrirt sie weiter in einer Platinblase. Dieses Verfahren sollte die Rectification ersparen, hat aber keinen Erfolg gehabt; es ist umständlich und liefert dabei gar keine reine Säure.

Genau dasselbe Verfahren ist von Tjaden-Möddermann nochmals vorgeschlagen worden (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1882, S. 218; Fischer's Jahresber. 1882, S. 260).

Man ist daher nach wie vor zur Darstellung einer ganz reinen Schwefelsäure für pharmaceutische und analytische Zwecke auf eine fractionirte Destillation angewiesen, verbunden mit solchen Operationen, welche die flüchtigen Verunreinigungen der Schwefelsäure vorher entfernen oder in nicht flüchtige Verbindungen umwandeln. Es ist schon oben die Rede davon gewesen, wie man sowohl die Arsen- als die Stickstoffverbindungen entfernen kann; am besten zerstört man letztere mit schwefligsaurem Ammoniak, und führt die arsenige Säure durch Kaliumchromat in nicht flüchtige Arsensäure über. Sicherer, wegen der Gefahr des Verspritzens, ist es, durch Schwefelwasserstoff sowohl Stickstoffverbindungen als Arsen zu entfernen, aber dann muß man die Säure stark verdünnen. Absolut arsenfrei wird die Säure dadurch nicht; man wendet daher am besten zur Rectification immer nur Säure aus Rohschwefel an.

Flußsäure soll nach Nicklès zuweilen in der Schwefelsäure vorkommen und durch Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser und 15stündiges Erhitzen entfernt werden können.

Die fixen Substanzen, Eisen, Blei, Kupfer ꝛc., bleiben beim Rectificiren in der Retorte, und um die organischen Substanzen zu vermeiden, wechselt man die Vorlage, wenn etwa $^1/_{20}$ der Säure übergegangen ist; man unterbricht dann die Destillation, wenn nur noch $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der Säure im Rückstande ist. Das dazwischen Aufgefangene ist ganz rein.

Die Destillation der Schwefelsäure ist jedoch eine sehr unangenehme und selbst gefährliche Operation wegen des starken Stoßens, welches durch die plötzliche Entwickelung von großen Dampfblasen hervorgerufen und namentlich auch durch das ausgeschiedene Bleisulfat begünstigt wird. Dabei wird die Retorte oft

ganz in die Höhe gehoben und beim Zurückfallen auf ihre Unterlage zerschmettert. Man muß also das Stoßen möglichst zu beseitigen suchen, und hat dafür folgende Mittel angewendet.

Schon Berzelius hat vorgeschrieben, die Retorte mehr von der Seite als von unten zu erhitzen, indem man auf den Rost des Ofens einen hinreichend weiten Eisenblechcylinder stellt, so daß der Boden der Retorte eben hineingeht; die Kohlen des Ofens können dann nur die Seiten erhitzen. Dabei kann jedoch der Eisencylinder als Sprengring dienen, und wendet daher A. Müller (Polyt. Centralbl. 1860, S. 1069) einen Eisenkessel als Capelle an, auf dessen Boden ein besonderer Eisenring den Retortenboden vor Erhitzung schützt, während der übrige Raum der Capelle mit feinen Gußeisendrehspänen gefüllt ist. Jedenfalls setzt man die Retorte immer in eine ihrer Größe gerade angemessene Capelle, welche gewöhnlich mit Sand aufgefüllt wird; an den Boden bringt jedoch Reese (Dingl. polyt. Journ. 155, 395) Asche als schlechteren Wärmeleiter. Häufig erhitzt man jedoch die Retorte direct im Feuer, und schützt sie nur durch Asbest oder durch einen Lehmbeschlag, welcher bis über die Wölbung des Halses fortgeht und die Dämpfe vor zu früher Verdichtung schützt.

Jedenfalls müssen die Retorten aus sehr gutem, gleichförmigem und gleich dickem, knotenfreiem Glase und nicht zu groß sein; ihr Hals muß vor Luftzug geschützt werden und muß mitten in die Vorlage reichen, um nicht durch die verdichteten, fast siedend heißen Tropfen die letztere zu sprengen. Ein Verdichten der Fuge zwischen Retorte und Vorlage, oder ein Abkühlen der letzteren ist wegen der Schwerflüchtigkeit der Säure weder nöthig noch räthlich; nur legt man zweckmäßig einen Streifen Asbest zwischen Retortenhals und Vorlage, um letztere vor Ueberhitzung an der Berührungsstelle zu schützen.

Sehr gewöhnlich vermindert man das Stoßen durch Einbringen von Substanzen, welche eine regelmäßige Dampfentwickelung begünstigen. Dazu eignen sich sehr gut: Platinschnitzel oder Draht, z. B. in Form von Spiralen, Quarzstückchen; Porcellanstückchen; Stückchen von sehr hartem Koks. Pelloggis empfahl, ein weites, unten aber ganz dünn ausgezogenes und fast auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr in ihren Tubulus einzustecken, durch welchen die äußere Luft mit dem Inneren communiciren kann (Polyt. Centralbl. 1868, S. 392); Hager hat aber dieses Mittel geprüft und als unwirksam erkannt. Dittmar leitet continuirlich einen schwachen Luftstrom ein; dieses Mittel hat sich sehr gut bewährt.

Bei Destillation von etwa 50 kg auf einmal dauert es fünf bis sechs Stunden, ehe bei mäßigem Erhitzen der Inhalt der Retorte ins Sieden kommt; nach 12 Stunden ist $^1/_{20}$ davon abdestillirt und man wechselt jetzt die Vorlage; nach 36 Stunden (vom Anheizen an gerechnet) ist die Säure bis auf $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ abdestillirt, und man hört jetzt auf. Je nachdem man den ersten Vorlagenwechsel etwas früher oder später vorgenommen hat, erhält man mehr oder weniger concentrirte Säure.

Eine sehr zweckmäßige Methode ist folgende, wobei die Gefahr des Operirens mit so großen Mengen vollständig vermieden wird. Man bedient sich nur einer kleinen Retorte, welche etwa $^1/_2$ bis 1 Liter faßt und mit einem Tubulus versehen ist.

Ueber derſelben, etwas ſeitlich, iſt eine beliebig große Flaſche mit Glashahn aufgeſtellt, in welcher ſich die zu rectificirende Schwefelſäure befindet, welche jedoch ſchon durch vorgängiges Erhitzen von allen flüchtigen Verunreinigungen befreit ſein muß. Man ſetzt nun die Deſtillation zunächſt in der kleinen, etwa halb gefüllten und etwas Platinſchnitzel enthaltenden Retorte in Gang, und läßt dann aus der Flaſche vermittelſt des Glashahnes und eines ſehr fein ausgezogenen Rohres continuirlich ſo viel Schwefelſäure in die Retorte laufen, als abdeſtillirt. So kann man fortfahren, bis ſich zu viel fixe Subſtanzen in der Retorte angehäuft haben. Auf dieſe Weiſe ſah ich in engliſchen Fabriken arbeiten.

Man erhält jetzt im Handel reine Schwefelſäure zu viel niedrigerem Preiſe, als es bei den eben beſchriebenen Verfahren möglich wäre. Dieſe Säure wird aus der beim Concentriren in Platinkeſſeln erhaltenen Deſtillatſäure dargeſtellt, welche man in Glasretorten oder beſſer in einem kleinen Platinkeſſel bis zu dem nöthigen Grade concentrirt.

Elftes Capitel.

Die Concentration der Schwefelſäure.

So wie die Säure in den Kammern gewonnen wird, alſo 50 bis höchſtens 55° B. (53 bis 61,5° D.) ſtark, iſt ſie allerdings für viele techniſche Zwecke ſchon hinreichend concentrirt, und da, wo in derſelben Fabrik die Säure auch zu ſolchen Zwecken weiter verwendet wird, iſt natürlich eine weitere Concentration derſelben völlig außer Frage. Dahin gehört von großen Induſtriezweigen, welche zuweilen mit eigenen Schwefelſäurefabriken verbunden ſind, z. B. die Fabrikation von Superphosphat und von ſchwefelſaurer Thonerde (concentrirtem Alaun). Selbſt zur Fabrikation von Glauberſalz kann man allenfalls mit 55grädiger Säure (= 61,5° D.) auskommen, wenn auch lange nicht ſo gut als mit ſtärkerer, und in der That arbeiten manche Sodafabriken (früher viel mehr als jetzt) in der Weiſe, daß ſie ohne irgend welchen Concentrationsapparat beſtehen, und nur ihre Kammerſäure möglichſt ſtark werden laſſen. Dies ſchließt freilich die Anwendung eines Gay-Luſſacthurmes aus, und in der That hatten jene Fabriken auch keinen ſolchen. Mit der Einführung des Gloverthurmes ändert ſich das Verhältniß in der Art, daß die ihn benutzenden Fabriken ohne Weiteres ihre ſämmtliche Säure auf 60 bis 62° B. (71 bis 75° D.) concentriren können, und ſomit auf demſelben Standpunkte anlangen, wie die ihn nicht benutzenden Fabriken