

Kopfes, wie sich ein solcher auch auf dem bekannten Stammer'schen Farbenmaass befindet, passt, während die für die gelben Gläser bestimmte Metallhülse leicht über den anderen Stützen zu schieben sein muss²⁾. (Siehe Fig. 98.) Richtet man nun den Apparat gegen ein scharf beleuchtetes



Fig. 98

weisses Papier, so beobachtet man durch das Ocular *a* ein in zwei Hälften getheiltes, rundes Gesichtsfeld, wovon die eine Hälfte die Färbung der Flüssigkeit, die andere die der Gläser wiedergibt. Durch Vermehren oder Vermindern der Gläser lässt sich nun leicht völlige oder annähernde Farbengleichheit erzielen.

Es versteht sich von selbst, dass der Werth der Gläser durch genaue Vergleichung mit Ammoniaklösung von bekanntem Gehalte ein für alle Mal festgestellt werden muss. Die Gläser, welche ich verwende, haben eine gleichmässige Dicke von $1\frac{1}{2}$ mm und durch oftmalige Einstellung ist festgestellt worden, dass die Färbung folgenden Ammoniakmengen entspricht:

1 Glas	=	0,02 mg	Ammoniak	in	100 cc	Wasser
2 Gläser	=	0,05	-	-	-	-
3	-	=	0,07	-	-	-
4	-	=	0,1	-	-	-
5	-	=	0,15	-	-	-
6	-	=	0,20	-	-	-

Mehr als sechs Gläser zur Vergleichung zu nehmen, ist nicht ratsam, da die Bestimmung dann ungenau wird. Enthält das zu untersuchende Wasser grössere Mengen Ammoniak als 0,2 mg in 100 cc, so muss vor dem Zusatz des Nessler'schen Reagens entsprechend verdünnt werden.

Mit dem beschriebenen Apparate lassen sich nun Ammoniak-Bestimmungen äusserst schnell und sicher ausführen. Man versetzt etwa 100 cc des zu prüfenden Wassers, sofern dasselbe Kalkverbindungen oder dergl. enthält, mit 1 cc einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd, jedenfalls aber, aus oben angeführten Gründen, stets mit etwas Natriumhydroxyd, um die vorhandene Kohlensäure sicher zu binden, filtrirt³⁾ und fügt etwa $\frac{1}{2}$ cc Nessler'sches

Reagens hinzu. Mit der bei Gegenwart von Ammoniak jetzt gefärbten Flüssigkeit wird das Rohr *b* gefüllt und nun mittels der Gläser die Farbenstärke bestimmt. Ist die Färbung intensiver als die der 6 Gläser, enthält also das Wasser mehr als 0,2 mg Ammoniak in 100 cc, so muss eine zweite Probe entsprechend verdünnt werden. Da man für die Bestimmung selbst nur sehr wenig Wasser braucht — das Rohr fasst nur etwa 10 cc Flüssigkeit — so thut man gut, von dem filtrirten alkalischen Wasser zuerst nur etwa 10 cc mit einigen Tropfen Reagens zu versetzen und event. dann weitere 10 cc in kleinen getheilten Cylindern entsprechend mit reinem Wasser zu verdünnen.

Ich erwähnte in der vorigen Abhandlung, dass ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Goebel Ammoniak-Bestimmungen des Schnees im Harze gleich an Ort und Stelle vorgenommen hätte. Die betreffenden Analysen wurden mit dem beschriebenen Apparate ausgeführt. Der Schnee wurde mit Hülfe eines kleinen tragbaren Apparates in einer Nickelschale durch die Wärme einer Spiritusflamme geschmolzen, dann etwas Ätznatron hinzugefügt, filtrirt, mit wenig Nessler'schem Reagens versetzt und in das Rohr *b* eingefüllt. Die blendende weisse Schneedecke gestattete eine vorzügliche Beobachtung. So wurden innerhalb weniger Stunden etwa 30 Bestimmungen, von denen ich oben die Ergebnisse einiger mittheilte, ausgeführt. Keine der Bestimmungen nahm längere Zeit als 5 Min. in Anspruch.

Die Gewinnung des Schwefels aus Soda-rückstand vermittlels Kalkofengasen.

Folgendes ist der wesentliche Inhalt eines von Alexander M. Chance am 5. März d. J. vor dem Londoner Zweigverein der Society of Chemical Industry gehaltenen Vortrages über den in der Überschrift genannten Gegenstand (vgl. S. 187).

Bekanntlich hat Chance das von Schaffner und Helbig erfundene, aber nie im fabrikmässigen Massstabe ausgeführte Ver-

die ersten Antheile des Filtrats nicht zur Untersuchung benutzen. Ebenso sind die Hände des Chemikers oberflächlich mit geringen Mengen Ammonverbindungen überzogen, was sich leicht durch das Anfassen der stets im Laboratorium mit einer zarten Haut von Ammonsalzen bedeckten Glasgefässe erklärt. Man schüttle deshalb nach dem Zusatz des Nessler'schen Reagens die Cylinder oder dgl. nicht um, indem man mit dem Ballen der Hand verschliesst, sondern bediene sich stets eines Stopfens.

²⁾ Wer sich im Besitze des Stammer'schen Farbenmaasses befindet, bedient sich am besten des abnehmbaren Kopfes dieses Apparates. Das System lässt sich aber auch leicht aus zwei Prismen und einer als Ocular dienenden kleinen Linse zusammensetzen. Im Nothfalle kann man auch ganz ohne diese die Untersuchung allerdings sehr erleichternden Zugabe auskommen.

³⁾ Alle Filtrirpapiere, besonders wenn sie längere Zeit im Laboratorium gelegen haben, enthalten Ammonsalze, die sie an das damit in Berührung kommende Wasser abgeben. Man muss deshalb

fahren zur Gewinnung des Sodarückstands-Schwefels unter Vermittelung von Magnesiumchlorid (vgl. Jahresb. 1883 S. 258) in den Jahren 1882 und 1883 mit grosser Thatkraft und bedeutendem Kapitalaufwande (mehr als M. 200 000) in die wirkliche Praxis eingeführt. Es war ihm gelungen, die Kosten des Verfahrens so weit zu verringern, dass sie, einschliesslich der Patentgebühr, einem Preise von 3 d. „per Einheit“ des Schwefels in der Ton spanischen Pyrits entsprachen, während der damalige Verkaufspreis das Doppelte, also 6 d. „per Einheit“ war (d. h. z. B. für 48 proc. Pyrit: $6 \times 48 \text{ d.} = 24 \text{ sh.}$ für 21 Centner Pyrit). Angesichts dessen setzten im Herbst 1883 die vereinigten Pyritgesellschaften ihren Preis auf die Hälfte herunter und gingen mit den Hauptfabriken mehrjährige Lieferungsverträge zu diesem Preise ein, was selbstverständlich dahin führte, dass Niemand die grossen Kosten der Einrichtung des neuen Verfahrens auf sich nehmen wollte, und auch Chance selbst den Betrieb desselben wieder einstellte.

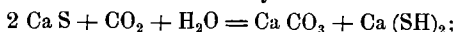
Eine Hauptschwierigkeit hatte darin bestanden, dass die Zersetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd zu Wasser und Schwefel auch mit den von Schaffner und Helbig angegebenen Verbesserungen keine glatte Operation war; Chance hatte daher im Wesentlichen nur die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure im Grossen durchgeführt. Die Arbeit auf Schwefel selbst wurde inzwischen durch das später noch näher zu erwähnende Verfahren von Claus (Jahresb. 1884 S. 267) zu einer im Grossen vortheilhaft durchführbaren Operation gemacht. Chance setzte seine Versuche unermüdlich fort und kam endlich nach fünf Jahren ununterbrochener Arbeit zum Ziel. Was Gossage zuerst i. J. 1837 versucht hatte, die directe Zersetzung von Sodarückstand mit Kohlensäure, wobei er aber nach seinen eigenen Worten dreissig Jahre seines Lebens und ein Vermögen eingebüsst hatte, das führte Chance genau 50 Jahre später aus, und zwar mit derselben billigen Quelle von, freilich sehr unreiner Kohlensäure, welche auch Gossage im Sinn gehabt hatte, nämlich mit Kalkofengasen.

Ehe ihm aber dieses gelang, arbeitete er nach Vereinbarung mit C. F. Claus dessen in den englischen Patenten No. 3608 von 1882, No. 5070, 5985, 5959 und 5960 von 1883 beschriebenes Verfahren weiter aus, was erst nach 4 Jahren in vollständig befriedigendem Masse gelang. Folgendes ist eine kurze Beschreibung der von Chance durchgeführten Form des Verfahrens, welches

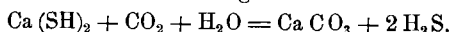
die Ausführung der Reaction: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ zum Zwecke hat. Schwefelwasserstoff, d. h. das bei der Behandlung des Sodarückstands erhaltene Gemenge von H_2S mit anderen Gasen, wesentlich Stickstoff, wird mit einer ganz genau regulirten Menge von Luft, im Verhältniss von $\text{H}_2\text{S} + \text{O}$, gemengt und die Gase werden unter den Rost eines kreisrunden, mit feuerfesten Steinen gefütterten Schachtes geleitet. Auf dem Rost liegt zunächst eine Schicht von Ziegelbrocken, darüber eine solche von Eisenoxyd. Letzteres wird durch die Reaction selbst auf dunkle Rothglut erhitzt und vermittelt in diesem Zustande die fast vollständig glatte Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu Wasserdampf und Schwefeldampf. Die erzeugten Dämpfe gelangen zunächst in eine kleine Ziegelkammer und aus dieser in eine grosse Kammer. Die erstere wird bald so heiss, dass der sublimirende Schwefel schmilzt und in diesem Zustande abgelassen werden kann. Sehr viel Schwefel gelangt jedoch in Dampfform in die grössere Ziegelkammer, in deren vorderem Theile Schwefelblumen, und in deren hinterem Theile Wasser sich condensiren. Da die entweichenden Gase doch noch eine kleine Menge von unverändertem Schwefelwasserstoff und auch von Schwefeldioxyd enthalten, so werden sie noch durch entsprechende Reiniger geleitet, ehe sie in die äussere Luft ausströmen.

Da nun der Erfolg dieses Verfahrens in erster Linie davon abhängt, dass die Menge des Sauerstoffs genau äquivalent mit derjenigen des Schwefelwasserstoffs ist, die Procentigkeit des letzteren aber bei Anwendung von unreiner Kohlensäure ausserordentlich schwankend ist, so kam es in erster Linie darauf an, die letztere von möglichst reicher und constanter Beschaffenheit zu erhalten. Dies gelang durch Benutzung der bei der Ammoniaksoda gemachten Erfahrungen, wobei man im besten Falle Kalkofengase von 30 Proc. Kohlensäuregehalt erzielt. Selbst hiermit bekam man aber bei allen früheren Versuchen zur Zersetzung des Sodarückstandes nur Gasgemische mit sehr schwankenden Mengen von Schwefelwasserstoff und natürlich mit sehr grosser Beimengung von fremden Gasen. Chance ist es nun gelungen, diese Beimengung bedeutend zu verringern und sehr constant zu machen, so dass man nunmehr nach Belieben und mit Sicherheit auf Schwefelsäure oder auf Schwefel arbeiten kann. Er bedient sich dabei der schon seit längerer Zeit bekannten, auch von Opl und von Miller (Jahresb. 1884 S. 307) benutzten Reaction, wonach die Kohlensäure auf Schwefelcalcium

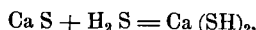
in Gegenwart von Wasser in der Art wirkt, dass zuerst Calciumsulfhydrat entsteht:



erst bei Überschuss von Kohlensäure wird das Sulfhydrat zersetzt und sämtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben:



Zur praktischen Ausführung wird der Sodarückstand mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, den man zur Entfernung der gröberen Theile durch ein Sieb gehen lässt und wird in diesem Zustande in hohe Cylinder eingeführt, durch welche Kalkofengase hindurchgepumpt werden. Eine Batterie von 7 Cylindern, 4,5 m hoch und 1,8 m im Durchmesser, genügt zur Behandlung des Rückstandes von der wöchentlichen Verarbeitung von 300 t Sulfat. Die Cylinder besitzen ein Netz von Verbindungsröhren und Hähnen, welche beliebige Führung des Gasstromes gestatten. In dem ersten Gefässe wird die Kohlensäure zunächst den freien Kalk sättigen, und dann, nach den obigen Reactionen, Schwefelwasserstoff austreiben. Letzterer trifft, indem er in weitere Gefässe fortgetrieben wird, auf neuen Sodarückstand und wird dort unter Bildung von Calciumsulfhydrat absorbiert:



so dass eine Zeit lang die entweichenden Gase nur Spuren von CO_2 und H_2S enthalten und mithin in die Luft gelassen werden können, wobei man sie zur Sicherheit durch einen Eisenoxyd- oder Kalk-Reiniger gehen lässt. Auf diesem Wege kann man sich also einer bedeutenden Menge von nutzlosen Gasen entledigen. Natürlich wird mit der Zeit auch hier Schwefelwasserstoff in mehr als Spuren erscheinen. Man merkt dies daran, wenn in einem der Zwischengefässe das beim Öffnen eines Hahnes ausströmende Gas schon genug Schwefelwasserstoff enthält, um sich entzünden zu lassen. Dann wird die Gasleitung umgestellt; man schliesst die Ableitung aus dem letzten Gefässe an der Luft und öffnet die Leitung aus dem Zwischengefässe, in dem eben schon ein an H_2S reiches Gas vorhanden ist, zu einem Gasometer. In dieses werden sie eingeleitet, so lange sie noch genügend reich an Schwefelwasserstoff sind. Hat dies aufgehört, so schliesst man wieder ab, und da inzwischen der Sodarückstand in den ersten Gefässen vollständig entschwefelt, herausgenommen und durch frischen Rückstand ersetzt worden ist, so kann der Process von vorn anfangen, wobei natürlich die ersten Gefässe jetzt zuletzt an die Reihe kommen. Das

Einleiten von Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis das klare Filtrat aus den Cylindern beim Zusatz von Bleisalz keine Reaction mehr gibt. Der Rückstand besteht jetzt hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk in Schlammform mit 2,5 bis 3 Proc. Natron im Zustande von Bicarbonat, welches zu nützlicher Verwendung kommt, wenn man diese Masse zum Sodaschmelzen benutzt. Eine andere nützliche Verwendung ist diejenige für Cement, und in beiden Hinsichten ist der Rückstand tauglicher als derjenige des Schaffner-Helbig-Verfahrens, wie es die folgenden Analysen zeigen:

	Kalkrückstand vom Schaffner-Helbig- Verfahren 1883				Desgl. vom Chance-Ver- fahren 1888		
Calciumcarbonat . . .	75,62	79,32	76,48	71,14	84,79	87,16	86,32
Calciumsulfat . . .	4,60	3,89	4,62	4,52	0,36	0,49	0,36
Calciumchlorid . . .	0,36	0,25	0,30	1,51	—	—	—
Calciumsilicat . . .	—	—	—	—	1,91	2,30	2,35
Magnesiumcarbonat . .	0,60	1,77	0,70	—	1,34	1,03	1,07
Magnesia . . .	2,50	1,67	2,85	3,20	—	—	—
Magnesiumchlorid . .	0,88	0,78	1,70	2,58	—	—	—
Natriumcarbonat . . .	—	—	—	—	0,45	0,55	0,63
Natriumsulfat . . .	—	—	—	—	0,07	0,21	0,07
Natriumsilicat . . .	—	—	—	—	1,47	1,42	1,00
Thonerde . . .	0,96	0,80	0,76	0,94	1,19	1,47	1,35
Schwefeleisen . . .	—	—	—	—	1,05	0,71	0,99
Eisenoxyd . . .	2,30	2,60	1,34	1,07	—	—	—
Koks . . .	5,80	3,72	3,00	3,80	4,06	2,06	2,98
Sand . . .	—	—	—	—	0,97	0,56	0,85
Kieselsäure . . .	0,50	0,30	1,12	3,45	—	—	—
Schwefel (freier) . . .	—	—	—	—	0,45	0,54	0,40
Feuchtigkeit (b. 100°) .	—	—	—	—	0,58	0,39	0,34
Verbund. Wasser und Verlust . . .	4,65	4,30	6,00	6,00	1,31	1,11	1,29
Chem. gebnd. Kiesels.	—	—	—	—	1,71	1,89	1,72
Schwefelsäure (SO_3) . .	—	—	—	—	0,25	0,41	0,25
Schwefel als Sulfid . .	—	—	—	—	0,38	0,26	0,36
do. frei . . .	—	—	—	—	0,45	0,53	0,40
Soda löslich . . .	0,95	0,85	0,70	1,75	0,26	0,32	0,37
do. unlöslich . . .	—	—	—	—	0,75	0,72	0,51

Das von diesem Rückstande ablaufende Wasser ist rein genug, um es überall weglassen zu lassen; man benutzt es am besten, um frischen Sodarückstand damit zu Brei anzumachen. Im Original sind mehrere Analysen desselben gegeben, wonach er folgende Bestandtheile enthält (umgerechnet auf Gramm im Liter):

Alkalinität vorhanden als NaHCO_3 , berechnet als Na_2O . . .	6,63—8,61
Alkalische Erden, berechnet als CaCO_3 . .	1,50—2,16
Gesamtschwefel . . .	0,22—1,11
Schwefel als Sulfate . . .	Spuren—0,01
— Theersulfate . . .	0,05—0,23
— Sulfide . . .	0,00
Kieselsäure . . .	0,00—0,08
Thonerde, Eisenoxyd . . .	Spuren.

Der Schwefelwasserstoff wird in einem Gasbehälter von 15 m Durchmesser und 4,2 m wirksamer Höhe, mit einem Inhalt von etwa 850 cbm aufgesammelt, dessen Sperrwasser durch eine Schicht von hochsiedendem Steinkohlentheeröl von der Luft vollständig abgeschlossen ist. Die Zusammensetzung des Gases schwankte bei 8 Analysen innerhalb 4 Tagen nur von 32,3 bis 34,0

H₂S und 1,10 bis 2,0 CO₂ (bei Anwendung von Kalkofengasen mit 27,0 bis 29,1 Proc. CO₂).

Dasselbe brennt beim Anzünden ohne weiteres; die Hitze genügt zum Betriebe des Gloverthurns und ausserdem zur Concentration von Säure in auf den Ofen gesetzten Bleipfannen. Der Kammerraum ist derselbe wie bei Pyritbrennern, und der Salpeterverbrauch schwankt von 1,15 bis 1,44 Proc. der producirten Säure, berechnet als SO₃.

Bei mehrmonatlichem Betriebe eines vollständigen Bleikammersystems hat man auf diesem Wege 90 Proc. des der Analyse nach in dem Sodarückstand enthaltenen Schwefels gewonnen. 5 Proc. wurden verloren als Schwefeleisen, als SO₂ und H₂S bei der Hauptoperation durch zufällige Lecke und dergl.; 5 Proc. blieben in den ausgesiebten größeren Theilen, die man durch verbesserte Einrichtungen noch ausnutzen wird.

Von dem dem Gasbehälter entnommenen Schwefelwasserstoff werden 98 bis 99 Proc. als Schwefelsäure wiedergewonnen. Die Säure ist vollständig frei von Arsen, enthält nur eine kleine Spur Eisen und ist fast farblos. Vom November 1887 bis zum 3. März 1888 waren in der Versuchseinrichtung über 3000 t Sodarückstand verarbeitet und wöchentlich etwa 40 t Schwefelsäure, berechnet als SO₃, erzeugt worden.

Die Kosten des Processes sind äusserst gering. Die Anlagekosten betragen nur die Hälfte derjenigen für das Schaffner-Helbig-Verfahren. Der Arbeitslohn ist für alles zusammen geringer als derjenige für das Brechen und Karren von Pyrit, für Bedienung der Pyritöfen und Wegfahren der Abbrände. Abgesehen von dem für das Pumpen der Kalkofengase erforderlichen Dampfe wird überhaupt gar kein Brennmaterial verbraucht. Ein Sodafabrikant, welcher entweder kaustische Soda oder Chlorkalk fabricirt, braucht für jede dieser beiden Operationen schon mehr Ätzkalk, als der zur Behandlung des Sodarückstandes nöthigen Menge von Kalkofengasen entspricht. Die Patentgebühr beträgt 1,8 sh. für 1 t des Sulfats. Herr Brock (von der Firma Sullivan & Co.) schätzt die Gesamtkosten des Schwefels auf 1 d. per Einheit, d. i. etwa 8½ Mark für 21 Centner oder 1067 k.

Die durch das Chance'sche Verfahren zu erzielende Ersparniss ist am besten zu würdigen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass gegenwärtig in England etwa 300 000 t Pyrit zur Leblancsodafabrication gebraucht werden, dessen Schwefel jetzt in die so unerträglichen Sodarückstandshaufen übergeht. Würde man,

wie Chance hofft, in Zukunft den Pyritschwefel von den Bergwerksgesellschaften umsonst bekommen und den Sodarückstand dann nach dem combinirten Chance'schen und Claus'schen Verfahren auf Elementarschwefel verarbeiten, so bekäme man daraus in England jährlich 100 000 t Schwefel, wovon 30 000 bis 40 000 im Lande verbraucht und das Übrige zur Ausfuhr verfügbar sein würde. Hierzu ist zu bemerken, dass i. J. 1887 aus Sicilien 312 446 t ausgeführt wurden, wovon allein 88 593 t nach Amerika gingen.

2.

Verschiedenes.

Das Studium der angewandten Chemie.
(Fortsetzung von S. 218.)

Nach Hilger beginnen die praktisch-chemischen Übungen im zweiten Semester des Universitätsstudiums und werden selbstverständlich bis zum Abschlusse der Studienzeit fortgesetzt, während in entsprechender Vertheilung praktische Kurse im physikalischen Laboratorium, in Krystallographie, Mineralogie, Geologie, sowie auch botanischer Histologie und Physiologie, als zum erfolgreichen Studium der übrigen Zweige der Naturwissenschaften unumgänglich nothwendig zu besuchen sind.

Bei dieser Vertheilung der Studien auf 4 Jahre wird dem Studirenden der Chemie sicher auch noch im ersten oder späteren Jahren des Universitätsbesuches ausreichende Musse bleiben, im Interesse der allgemeinen Bildung Vorlesungen über Philosophie, Geschichte, Volkswirtschaftslehre oder andere Geisteswissenschaften aufzusuchen. Endlich muss, was kaum allerdings der Erwähnung bedarf, auf die Bedeutung der mathematischen Ausbildung für das Studium der Chemie und Naturwissenschaften überhaupt hingewiesen werden, wodurch sich die Nothwendigkeit ergibt, dass jeder Studirende, welcher die nöthige mathematische Vorbildung auf die Hochschule nicht mitbringt, bestrebt ist, sich dieselbe noch anzueignen.

Die praktischen Übungen, als wesentlicher Umstand für die selbständige Entwicklung des jungen Chemikers, beginnen mit dem Studium der Elemente und ihrer Verbindungen, analytischen Arbeiten, denen Vorlesungen über das Gesamtgebiet der analytischen Chemie von Seiten des Lehrers in umfassender Weise zur Seite stehen müssen. Die Übungen auf chemisch-analytischem Gebiete sind mit grösster Gründlichkeit und mindestens 4 Semester lang durchzuführen, und zwar stets in Gemeinschaft mit der Darstellung anorganischer Präparate und Untersuchung von Mineralien, Erzen u. dergl. Ist die exacte Arbeit und Experimentalforschung auf anorganischem Gebiete zur Genüge gepflegt worden, so wird der junge Chemiker mit dem besten Erfolge nun zu den Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie übergehen, beginnend mit der Darstellung organischer Präparate zum Zwecke des eingehenden Studiums der allge-