

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 3.

Darstellung von Schwefeldioxyd für Sulfittstoff-Fabrikation.

Von

G. Lunge.

Im ersten Bande meines „Handbuches der Sodafabrikation“, dessen dritter (letzter) Band in diesen Tagen zur Ausgabe kommt, ist bekanntlich die Darstellung des Schwefeldioxyds für Zwecke der Grossindustrie ausführlich beschrieben; auch ist in den „Nachträgen“ am Schlusse des dritten Bandes noch alles das erwähnt, was mir seit dem Erscheinen der zweiten Auflage des ersten, speciell die Schwefelsäure behandelnden, Bandes bis Ende 1895 zugänglich geworden war. Leider kam mir eine Broschüre von Dr. August Harpf: „Schwefeldioxyd - Darstellung und Verbrauch desselben in Sulfittstoff-Fabriken, Sonderabdruck aus dem Centralblatt für die österreichisch - ungarische Papierindustrie, Jahrgang 1895“, erst einige Tage nach völligem Abschluss des Druckes durch die Güte des Verfassers zu. Da ich von dem darin enthaltenen Materiale somit für mein Buch nicht mehr Gebrauch machen kann, so entspreche ich um so lieber dem Wunsche des Verfassers, das Schriftchen öffentlich zu besprechen, welches einen recht willkommenen Beitrag zur Ausfüllung einer bisher bestandenen Lücke in der technischen Litteratur bietet und jedem Interessenten zum Studium empfohlen werden kann. Ich beschränke mich hier auf denjenigen Theil desselben, welcher die Darstellung des Schwefeldioxyds für den oben genannten Zweck umfasst, und übergehe die ebenso wichtige Erörterung der Anwendung der Röstgase zur Fabrikation von Sulfittstoff. Ich gebe aber hier nicht einen einfachen Auszug jenes Theiles der Schrift von Harpf, sondern stelle die Sache unter Benutzung seiner Angaben in meiner eigenen Form und Beleuchtung hin, wobei ich, wie man sehen wird, zum Theil zu Ansichten komme, die von denjenigen Harpf's sehr abweichen.

Wenn auch im Allgemeinen die Apparate und Verfahren zur Darstellung von technischer „Schwefliger Säure“ da, wo diese zur Sulfittstoff-Bereitung dienen soll, mit denen übereinstimmen, wie sie für die

Schwefelsäurefabrikation sich entwickelthaben (und in meinem „Handbuche“ ausführlich beschrieben sind), so ergeben sich doch durch die Natur der Sache gewisse und zwar nicht unbedeutende Verschiedenheiten zwischen beiden Fällen. Wenn wir Schwefel, Schwefelkiese, Blende u. s. w. für den Zweck der Schwefelsäurefabrikation abrösten, so führen wir in allen praktischen Fällen gleich von vornherein einen grossen Überschuss von Sauerstoff zu, nämlich erstens dasjenige Atom Sauerstoff, durch welches sich SO_3 von SO_2 unterscheidet, und zweitens darüber hinaus einen erheblichen Überschuss, ohne welchen die Reaction in der Bleikammer erfahrungsgemäss nur unvollständig vor sich geht. Bei der Verwendung des Röstgases für Bereitung von Laugen zur Sulfittstoff-Fabrikation ist aber jeder Überschuss an Sauerstoff über die zur Erzeugung von SO_2 hinaus erforderliche Menge nicht nur unnütz, sondern geradezu schädlich, weil er zur Bildung von Schwefelsäure, bez. Calciumsulfat führt. Man wird also hier die Forderung aufstellen müssen, nicht mehr Sauerstoff als unumgänglich nöthig zuzuführen; die untere Grenze wird da geboten sein, wo der Zug sich so sehr vermindert, dass unvollkommene Abröstung, Sauerbildung u. dgl., oder aber Sublimation von Schwefel eintritt. Ebenso versteht es sich ganz von selbst, dass die directe Bildung von Schwefeltrioxyd im Schwefel- bez. Pyritofen, die bei der Schwefelsäurefabrikation (falls keine Condensation in den Zugkanälen eintritt) als ein Vortheil, nämlich als eine Erleichterung der Kammerarbeit zu begrüssen ist, bei der Sulfittstoff-Fabrikation ein unerwünschtes Übel vorstellt. Schon diese Verhältnisse bewirken im vorliegenden Falle eine Verschiebung der relativen Werthe von Schwefel und Kiesen gegenüber denjenigen, welche sie für die Schwefelsäurefabrikation besitzen und zwar zu Gunsten des Schwefels, worüber am Schlusse mehr gesagt werden wird.

Die Schwefelöfen (Öfen zur Verbrennung von gediegenem Schwefel), die man in Sulfittstoff-Fabriken anwendet, sind nach Harpf von äusserst einfacher Construction, nämlich flache gusseiserne Pfannen mit gemauerten Seitenwänden oder auch halbrunde schmiedeeiserne Tröge (aus alten Dampf-

kesseln hergestellt), welche auf Mauerpfeilern aufruhren, und in die der Schwefel entweder mittels eines Fülltrichters oder durch eine vorn angebrachte Thür einfachster Art eingetragen wird. Die Bedeckung geschieht durch eine gerade oder gewölbte Eisenplatte. Das Röstgas zieht durch ein an einem Ende oben oder seitlich angebrachtes Eisenrohr ab. Die Kühlung des Gases, ehe es in die Absorptionsvorrichtungen eintritt, erfolgt z. B. durch bleierne, in einem mit Wasser gefüllten Holztroge hin- und herlaufende Röhren. Schon dies, noch mehr aber der Widerstand der Absorptionsflüssigkeit oder -Masse erfordert in vielen Fällen die Beförderung des Zuges durch Absaugen mittels einer Pumpe, eines Wasserstrahlgebläses u. dgl. Harpf erwähnt einen Fall aus einer grossen, nach seiner Angabe besonders umsichtig geleiteten österreichischen Fabrik, in dem der Zug so stark war, dass man zwischen dem Kalkmilchbottich und dem Gebläse unmöglich eine Gasprobe entnehmen konnte. Der Schwefelofen besass dort gar kein Ventil zur Abstellung; wenn diese erfolgen sollte, so musste man den Ofen ausgehen lassen und in die Gasleitung eine Blindflantsche einlegen. Ein solcher Ofen, bestehend aus einer Pfanne mit halbcylindrischem Boden, 1,700 m weit und 1,500 m tief mit 2,24 qm „Heizfläche“ (was heisst das in diesem Falle, d. h. bei einem halbrunden, selbstverständlich nicht von aussen gefeuerten Boden?) verbrannten in 14 Stunden 600 k Schwefel, der in halbstündigen Posten aufgegeben wurde. Die Temperatur des Gases vor der Kühlung betrug jedenfalls über 260° (das Thermometer reichte nur bis zu diesem Punkte), diejenige nach der Kühlung 20,5 bis 46°, diejenige des Kühlwassers beim Einfliessen 14°, beim Ausfliessen 16,5 bis 18,5°. Der Gehalt des Gases an Schwefeldioxyd betrug nach drei von Harpf selbst gemachten Analysen 4,27 — 4,00 — 4,57 Volumprocente.

In einer Schwefelsäurefabrik, wo man bei Rohschwefel ganz gut auf 10 Vol.-Proc. SO₂ und darüber kommen kann, würde man die Darstellung eines Röstgases von 4 Proc. als höchst klägliches Ergebniss bezeichnen. Es steht im schroffsten Widerspruche zu der im Eingange gemachten Bemerkung, wonach man für Sulfitlaugen viel weniger Sauerstoff als für den Bleikammerprocess einführen, also viel concentrirteres Röstgas erzeugen soll. Während für den Bleikammerprocess das normale Röstgas einen Gehalt von 11,23 Proc. SO₂ erreichen soll (vgl. mein „Handbuch“, 2 Aufl. I, 276), so könnte man für die Sulfitlaugen der Theorie nach

auf 20,5 Proc. SO₂ gehen, kommt aber in der Praxis, wie wir sehen, auf 4 Proc. herab. Und zwar gibt Harpf diesen Gehalt nicht nur für die oben erwähnte, nach dem Ritter-Kellner'schen Verfahren arbeitende Fabrik an, wo er die Röstgase selbst untersuchte, sondern führt ihn später auch als durchschnittlichen Gehalt bei einem 37 Monate durchgeführten Betriebe nach Brüngger an, und spricht überhaupt nirgends von höheren Gehalten an SO₂ bei der Anwendung von gediegenem Schwefel.

Wir können hieraus nur schliessen, dass in den Sulfitstoff-Fabriken, oder doch sehr vielen derselben, die Erzeugung von Schwefeldioxyd aus Schwefel noch auf einer technisch recht niedrigen Stufe steht und sehr bedeutender Verbesserungen fähig wäre. Das geht übrigens auch schon aus der dort augenscheinlich sehr rohen Construction der Schwefelöfen hervor, bei denen man von den vielen, in meinem Handbuche beschriebenen Verbesserungen der neueren Zeit noch herzlich wenig Gebrauch gemacht hat. Von continuirlichem Betriebe und einem den Bedingungen genau angepassten Luftzuge scheint keine Rede zu sein. Man arbeitet augenscheinlich mit ungeheurem Luftüberschuss, und wird dadurch nicht nur die hier so schädliche Schwefelsäurebildung befördern, sondern auch die Erzeugung von starken Laugen durch die grosse Verdünnung des Röstgases ungemein erschweren.

Wenn die von Harpf gegebene Darstellung im Allgemeinen zutrifft, so hätten demnach die Sulfitstoff-Fabriken erst noch recht gründliche Studien über die Erzeugung von SO₂ aus Schwefel zu machen, sowohl was die Construction der Apparate, als auch was die Handhabung derselben betrifft. Ich muss aber hier (wie auch für alles Folgende) ausdrücklich bemerken, dass mir eigene Kenntniss des Betriebes der Sulfitstoff-Fabrikation abgeht, dass ich mich hier ausschliesslich auf Harpf stütze und diesem die Verantwortlichkeit für die thatsächliche Grundlage meiner Kritik überlassen muss.

Ich möchte hier erwähnen, dass in der „Papierzeitung“ 1894, S. 1480 u. 1830 einige etwas rationellere Constructionen von Schwefelöfen beschrieben und abgebildet sind, deren Typus von dem in den Schwefelsäurefabriken angewendeten immer noch sehr abweicht, ob zum Vortheile der Sache, bleibe hier dahingestellt. Wohl aber sei mir gestattet, aus jenen, sonst recht eingehenden und „praktischen“ Aufsätzen folgende, auf S. 1479 zu findende Stelle wiederzugeben: Damit der Fabriks-Chemiker auch Beschäftigung hat, wird ihm mancherorts gestattet, in die

Kühlleitung ein kleines Bleiröhrchen mit Hahn oder Stöpsel zur Entnahme von Gasen oder Anbringung von Versuchs-Objecten einschalten zu lassen. Von diesen Versuchen oder diesem „Pröbeln“ hängt aber meistens das Gelingen einer Kochung am allerwenigsten ab. Die Vorrichtung kann daher füglich auch wegbleiben.“ Wo solche Leute das Heft in der Hand haben, da kann man sich freilich nicht wundern, wenn die Röstgase nur 4 Proc. SO₂ statt drei- oder viermal so viel enthalten; und man wird sich eines Gefühles der Beschämung nicht enthalten können, dass solche Äusserungen der rohen Empirie im gelobten Lande der Hochschulbildung noch ihren Weg in eine der angesehensten Fachzeitschriften finden können.

Bei dem Betriebe mit Schwefelkies wird in Sulfitstoff-Fabriken anscheinend meist mit Stückkies gearbeitet, und werden dabei Öfen von genau derselben Construction angewendet, wie sie in meinem „Handbuche“ beschrieben sind. Aus Gründen, die ich schon vor vielen Jahren erörtert habe, und die auch in meinem Handbuche erwähnt sind, findet bei der Röstung von Schwefelkies eine reichlichere directe Bildung von Schwefeltrioxyd als beim Brennen von Schwefel statt. Um so mehr ist es hier am Platze, nicht mit unnötigem Überschuss von Sauerstoff zu arbeiten. Während für die Schwefelsäurefabrikation das Röstgas aus Kiesöfen sich einem Gehalte von 8,59 Proc. SO₂ annähern sollte, und praktisch zwischen 7 und 8 Proc. zeigt, gibt Harpf für die Sulfitfabrikation eine Berechnung mit Zugrundelegung der Gleichung: $2 \text{FeS}_2 + 11 \text{O} = \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$, wonach das Röstgas 16 Proc. SO₂ halten sollte. Er fügt aber gleich hinzu, dass man in der Praxis lange nicht soweit gehen darf, weil sonst Schwefelsublimation und Sauenbildung eintritt; er habe in der Praxis nie über 11 Proc. SO₂ gefunden. Aber auch dies scheint nur ganz ausnahmsweise einzutreten; die einzelnen Bestimmungen, die er anführt, zeigten 5,54 — 8,92 — 7,70 — 5,4 — 10,36 — 10,71 — 9,28 Proc., bei Beobachtungen mit demselben Ofensysteme. Man war also auch hier nicht nur von dem idealen Zustande weit entfernt, sondern der Betrieb zeigte noch dazu Schwankungen von einer Grösse, wie sie in einer Schwefelsäurefabrik nie geduldet werden würden. Auch hier muss man zu dem Schlusse kommen, dass die Sulfitstofffabrikanten, welche in dieser Art arbeiten, lange nicht den nöthigen Grad von chemischer Aufsicht über ihren Betrieb ausüben. Dies geht auch sehr deutlich daraus hervor, dass nach der Angabe von Harpf die Ab-

brände in der einen von ihm beschriebenen Fabrik im Durchschnitt noch 6,57 Proc., in einer anderen 7,71 Proc., einmal sogar 10,1 Proc. Schwefel enthielten.

Um die Bildung von Schwefeltrioxyd möglichst zu vermeiden, empfiehlt Harpf folgende Maassregeln: 1. die Kiesschicht nicht zu dick zu legen, also lieber mehrmals im Tage kleinere Mengen Kies aufzuwerfen, 2. den Ofen nicht zu heiss gehen zu lassen, was auch wieder durch öfteres Aufgeben von kleineren Mengen kalten Kieses bewirkt werden soll, 3. nur so viel Luft eintreten zu lassen, als zur Verbrennung des Schwefelkieses eben nöthig sei, 4. den Kies trocken aufzugeben, da das Gas durch den Wasserdampf unnötig verdünnt werde. Belege dafür, dass es möglich sei, durch Beobachtung dieser Regeln den Gehalt von SO₂ zu verringern, werden nicht gegeben, und sind augenscheinlich nicht vorhanden. No. 1 und 2, welche ja zusammenfallen, sind mit No. 3 schwer zu vereinigen, da bei häufigerem Öffnen der Thüren viel überschüssige Luft eintreten wird. No. 4 wird sicher nichts schaden, vielleicht aber auch nicht viel nützen. Ferner empfiehlt Harpf die Zerkleinerung des Kieses so zu leiten, dass statt der in Schwefelsäurefabriken üblichen Maximalgrösse von 75 mm die Stücke nicht grösser als 35 mm genommen werden, mit Aushaltung der Korngrösse unter 6 mm. Bei dieser geringeren Abmessung der Stücke soll die Luft nicht so schnell durch den Ofen gehen, und soll man reichere Röstgase erhalten. Dem mag ja vielleicht so sein, aber ein bestimmter Beleg dafür liegt nicht vor, und auch in diesem Falle muss ich es für sehr wünschenswerth halten, dass einmal eine gründliche Untersuchung aller einschlägigen Verhältnisse an einem Kiesofensystem gemacht werde, um die besten Bedingungen für den Betrieb nicht nur a priori, sondern auf Grund wirklicher Beobachtungen festzustellen. Dies würde sich auch auf die Entfernung der Schwefelsäure aus den Röstgasen beziehen, wofür von Einigen Eisenspäne, von Anderen Kupferspäne vorgeschlagen werden.

Ein drittes Material, mit dem Harpf ausgedehnte Beobachtungen anstellen konnte, war „Kiesblende“, d. h. ein mechanisches Gemenge von Schwefelkies und diesen schaaelförmig umgebender Zinkblende, ein in der Gegend von Iserlohn vorkommendes Erz. Die Bedingungen waren hierbei eigenthümliche. Das Erz sollte nämlich in der Art behandelt werden, dass nur der Schwefelkies abgeröstet und somit in Eisenoxyd verwandelt würde; die Zinkblende sollte unverändert bleiben, um aus den halbgeröste-

ten Abbränden durch mechanische Aufbereitung von dem Eisenoxyd getrennt zu werden. Es wurde verlangt, dass noch keine Umwandlung in Zinksulfat eintreten dürfe, um Verlust an Zink durch Auslaugung bei der Aufbereitung zu verhüten; noch weniger konnte somit der an Zink gebundene Schwefel in Schwefeldioxyd übergehen.

Es liegt auf der Hand, dass die Erfüllung dieser Aufgabe: Umwandlung des FeS_2 in Fe_2O_3 , ohne das ZnS zu verändern, auch nicht mit annähernder Vollständigkeit durchzuführen ist. Immer wird man etwas Schwefel im Schwefelkies zurücklassen, und etwas Zink in Sulfat (wenn nicht sogar in Oxyd) umwandeln, ja in allen praktischen Fällen wird vermuthlich stets beides gleichzeitig eintreten, trotz des bekannten Unterschiedes in der Abröstungstemperatur zwischen FeS_2 und ZnS . Abgesehen hiervon ist es ja bekannt, dass bei solch' unvollständigen Abröstungen von Schwefelerzen arme Gase von sehr unregelmässiger Zusammensetzung entstehen, so dass ein geregelter und vortheilhafter Betrieb der Schwefelsäurefabrikation kaum möglich ist und man sich im Wesentlichen damit begnügen muss, die Röstgase für die Umgebung unschädlich gemacht zu haben, selbst gegen ein pecuniäres Opfer. Ein mit den einschlägigen Verhältnissen der Schwefelsäurefabrikation bekannter Techniker würde vermuthlich jene „Kiesblenden“ als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Sulfitlaugen nicht einmal dann anwenden, wenn ihm der Schwefel darin geschenkt würde; er würde vielmehr verlangen, dass man ihm für die Abröstung und Ablieferung der Abbrände noch etwas herauszahle, wie es ja im Falle der Zinkblende bis auf die neueste Zeit üblich gewesen ist, obwohl bei dieser recht gute, für regelmässigen Kammerbetrieb geeignete Röstgase erhalten werden können (vgl. mein „Handbuch“ 2. Aufl. I, 287).

Wenn wir alles dies in Betracht ziehen, so werden wir uns nicht darüber wundern können, dass man nach Harpf bei der Verwendung von „Kiesblende“ in der oben beschriebenen Art recht ungenügende Ergebnisse erzielte. Man verbrannte das Erzklein in Etagenöfen (Malétra-Öfen) von verschiedener Construction, wobei man vertragsmässig in den Abbränden noch 14 Proc. Schwefel hätte lassen sollen, was aber nicht immer beachtet wurde, indem man zuweilen etwas weniger Schwefel (bis auf 10,66 Proc.) zurückliess. Die von Harpf untersuchten Röstgase waren äusserst unregelmässig. So schwankte am 14. bis 18. December der Procentgehalt an SO_2 zwischen 3,31 und

4,40; am 18. bis 20. December betrug er zwischen 8,37 und 12 Proc.; am 21. bis 24. December 7,19 bis 8 Proc.; am 28. December 4,52 Proc.; am 4. Januar 7,23 Proc. Bei anderen, nach etwas veränderter Construction erbauten Etagenöfen waren die Ergebnisse noch viel schlechter, nämlich gewöhnlich zwischen 2 und 3 Proc., nur selten über 5 Proc. und nie 6 Proc. SO_2 .

Es hätte gar keinen Zweck, auf die sehr ausführlichen Erörterungen und Berechnungen von Harpf über die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse für die Sulfitstoff-Fabrikation hier einzugehen, da nicht nur das ganze Verfahren an den erwähnten Übelständen krankte, sondern die Verhältnisse durch die Mitankündigung von gewöhnlichem Schwefelkies so complicirt wurden, dass man durch Rechnung keine brauchbaren Schlüsse auf die mit der „Kiesblende“ für sich erzielbaren Ergebnisse ziehen kann. Um so entschiedener muss ich mich dagegen verwahren, dass Harpf den, allerdings unbestreitbaren, Misserfolg in dem von ihm beschriebenen Falle nicht, wie es andere Fachmänner jedenfalls thun würden, auf die Anwendung eines so ungünstigen Materials, wie „Kiesblende“, sondern auf die Etagenöfen als solche zurückführt, die er „auf Grund seiner praktischen Erfahrungen“ entschieden als „ungeeignet für die Zwecke der Sulfitlaugendarstellung“ bezeichnet, was er an mehreren Stellen sehr nachdrücklich wiederholt. Dieses absprechende Urtheil ist von vornherein um so weniger berechtigt, als nach seiner eigenen, augenscheinlich durchaus sachgemässen, Beschreibung die in jenem Falle angewendeten Etagenöfen entschiedene Constructionsfehler, namentlich in Bezug auf ungenügenden Zug und Fehlen einer Flugstaubkammer, besaßen. Aber auch bei richtig construirten Öfen könnten „praktische Erfahrungen“ nur dann mitsprechen, wenn sie sich auf längeren Betrieb mit einer guten Sorte von Schwefelkies, also auf das sonst allein für normal angesehene Material, bezogen hätten. Ebenso wenig hat Harpf ein Recht, die Etagenöfen principiell als untauglich für Sulfitlaugendarstellung zu erklären, weil man in ihnen zu viel herumrühren müsse, weil dabei viel zu viel überschüssige Luft einströme und die schweflige Säure während der halben Arbeitszeit Gelegenheit habe, bei dem Überströmen über glühende Abbrände sich zu Schwefeltrioxyd zu oxydiren. Er stützt sich dabei auf meine eigenen Versuche über die Umwandlung eines Gemenges von SO_2 und Luft in SO_3 beim Durchleiten durch glühendes Eisenoxyd, übersieht aber, obwohl ich selbst darauf

aufmerksam gemacht habe, dass die Bedingungen im Etagenofen denn doch ganz andere als in diesen Versuchen sind; im Ofen entsteht unten, wo der Kies fast ausgebrannt ist, nur sehr wenig SO_2 , und weiter oben, wo die Hauptmenge der SO_2 entwickelt wird, findet sie während des grösseren Theiles der Arbeitszeit noch kein glühendes „Eisenoxyd“ zur Umwandlung in SO_3 vor. Auch ist es etwas ganz anderes, ob ein Gasgemenge in schnellem Strome über die Contactsubstanz hin, oder in langsamem Strome durch dieselbe hindurch geführt wird. Im Grossen wird daher nie auch nur entfernt so viel SO_3 wie bei meinen Versuchen entstehen können.

Ebenso wenig hätte Harpf die Sache so hinstellen sollen, dass ja nach Untersuchungen von Scheurer-Kestner in den Gasen von Malétra-Öfen bis zu 9,3 Proc. des gesammten Schwefels zu Schwefeltrioxyd verbrannt war (was er durch gesperrten Druck hervorhebt), und dass dies ein weiterer Grund für Verwerfung dieser Öfen zur Sulfitlaugendarstellung sei. Er verschweigt dabei erstens, dass Scheurer-Kestner jenen hohen Gehalt an SO_3 nur einmal, im Durchschnitt aber in Gasen von Malétra-Öfen nur 3,5 Proc. SO_3 fand, und zweitens, dass derselbe Beobachter in Gasen von Stückkiesöfen einen Durchschnittsgehalt von 3,1 Proc. und ein Maximum von 8,4 Proc. SO_3 fand, also die Gase von Stückkiesöfen nur ganz unbedeutend mehr Schwefeltrioxyd als diejenigen von Malétra-Öfen enthielten. Alles dies findet sich nicht nur in der Originalmittheilung von Scheurer-Kestner, sondern auch in meinem Handbuche; und aus diesem hätte Harpf auch ersehen können, dass trotz des häufigen Umrührens die Gase aus Malétra-Öfen beim gewöhnlichen Betriebe ebenso reich an Schwefeldioxyd wie diejenigen aus gut geführten Stückkiesöfen, jedenfalls aber viel reicher als die von ihm analysirten sind. Nimmt man hinzu, dass nach seinem eigenen Eingeständnisse Harpf gar keine Untersuchung auf Schwefeltrioxyd in den Gasen vorgenommen hat und alle eben erwähnten Bedenken nur aus aprioristischen Erwägungen ableitet, so wird man ihm doch die Berechtigung zu seinem absprechenden Urtheile über die Malétra-Öfen unbedingt bestreiten müssen, gleichviel ob er dasselbe auf seine, hier eben gar nicht maassgebenden praktischen Erfahrungen, oder auf anderweitige Annahmen und Erwägungen stützt. Am deutlichsten wird der Irrthum, in dem er sich hierbei befunden hat, dadurch gekennzeichnet, dass nach seinen eigenen Analysen

die Sulfitlaugen bei Verwendung von Schwefelkies (augenscheinlich Stückkies) 0,150 Proc., bei Verwendung von Kiesblende (und Malétra-Öfen) 0,176 und 0,146, bei der von Schwefel selbst 0,175 Proc. SO_3 enthielten, also jene vermeintliche Mehrbildung von SO_3 im Malétra-Ofen in den mit diesem Röstgase hergestellten Laugen überhaupt nicht zur Erscheinung kam. (Der Einfachheit wegen habe ich hier nur die mit Kalk, nicht die mit Dolomit erhaltenen Zahlen angeführt, welche an dem eben hingestellten nichts ändern würden.) Wir werden also nach wie vor den Malétra-Ofen als den besten bis heut bekannten Apparat zur Abröstung von Feinkies hinstellen dürfen (abgesehen von mechanischen Röstöfen, welche bis heute in der europäischen Schwefeldioxyd-Darstellung noch keinen festen Fuss gefasst haben).

Harpf erörtert schliesslich die Frage, ob für Sulfitstoff-Fabriken der Betrieb mit gediegenem (sicilianischem) Schwefel oder derjenige mit Schwefelkies vorzuziehen sei, ohne hierbei den bekannten Argumenten für und wider etwas Neues hinzuzufügen. Wenn er dabei als einen Vortheil des Schwefels anführt, dass man mit solchem das Gasgemenge leicht höher concentrirt erhalten als aus Kiesöfen, wo man schon der Natur der Dinge nach eine Concentration von etwa 12 Vol.-Proc. SO_2 nicht überschreiten könne, so ist dies zwar theoretisch natürlich richtig, steht aber in scharfem Contraste mit allen von ihm angeführten praktischen Beobachtungen, wonach die Gase aus Schwefelöfen in den Sulfitstoff-Fabriken nur 4 Proc. SO_2 enthalten. Ich habe aber meine Meinung schon dahin ausgesprochen, dass diesem kläglichen Resultate, wenn es wirklich auch sonst häufiger vorkäme, gewiss durch bessere chemische Überwachung des Betriebes abzuheilen wäre. Im Übrigen bestehen speciell für Sulfitstoff-Fabriken die Vortheile des Betriebes mit Schwefel in Folgendem: einfachere und billigere Apparate, leichterer und billigerer Betrieb, Verringerung des Flugstaubes, Fortfallen der Belästigung und der Kosten durch Abbrände, geringere Bildung von Schwefeltrioxyd, und bei richtigem Betriebe sicher auch höhere Procentigkeit des Röstgases. Diese Vortheile des Betriebes mit Schwefel erscheinen mir so gross, dass sie den heut noch bestehenden, und gewiss auch in aller Zukunft zu erwartenden Preisunterschied in der Darstellung von SO_2 aus Schwefel gegenüber derjenigen aus Schwefelkies, der freilich für die Schwefelsäurefabrikation entscheidend in's Gewicht fällt, in

dem ganz anders liegenden Falle der Sulfistoff-Fabrikation sehr häufig mehr als aufwiegen werden. In anderen Worten: man kann dem Sulfistoff-Fabrikanten auch heut noch rathen, sein Schwefeldioxyd aus Schwefel zu bereiten, aber mit vollkommeneren Apparaten und vor allem unter viel besserer chemischer Überwachung des Betriebes, als sie vielerorts noch angetroffen werden.

Die Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch, sowie des specifischen Gewichtes des Milchserums, ein Beitrag zur Milchanalyse.

(Mittheilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.)

Von

Ed. von Raumer und Ed. Späth.

[Schluss von S. 49.]

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit versuchten wir neuerdings die Milchzuckerbestimmung in der Milch auf polarimetrischem Wege vorzunehmen, da durch eine derartige Bestimmung schon eine bedeutende Zeitersparniss im Gegensatze zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Milchzuckers erreicht würde.

Über die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf physikalischem Wege sind von Seite verschiedener Forscher auch verschiedene Methoden in Anwendung gebracht worden, die zum Theil oder meistens als Endresultat ergeben haben, dass eine derartige Bestimmung doch nicht dieselben Resultate lieferte, wie das gewichtsanalytische Verfahren, mithin nicht brauchbar erschien. Die Methoden, welche zur Bestimmung des Milchzuckers auf physikalischem Wege bisher in Anwendung kamen, sind nach den uns bekannten Arbeiten folgende:

M. Schmöger (Centralbl. Agrik. chem. 1885, 130) schlug verschiedene Wege ein, um eine völlig klare, nicht zu verdünnte Lösung, welche im Polarisationsapparate untersucht werden konnte, zu erhalten. Er verwendete zunächst die Hoppe-Seyler'sche Methode, nach welcher 50 cc Milch mit 25 cc Bleizuckerlösung gekocht, zu 100 cc aufgefüllt und filtrirt werden. Schmöger setzte vor dem Auffüllen nur noch 5 cc einer 10 proc. Alaunlösung zu und brachte das Volumen des Niederschlages in Rechnung; weiter benutzte Schmöger eine Methode, nach welcher 500 cc der aus der Milch durch Coaguliren mit Essigsäure erhaltenen Molke mit 3 bis 4 cc Bleiessig von 1,2 spec.

Gew. zum Kochen erhitzt wurden; nach dem Auffüllen zum ursprünglichen Gewichte wurde filtrirt und polarisirt; endlich wurden bei weiteren Versuchen 50 cc der, wie oben beschrieben, erhaltenen Molke mit 5 cc Phosphorwolframsäure versetzt und filtrirt. Die auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeiten gaben beim Polarisiren Resultate, welche zwar annähernd, aber nicht ganz unter sich und dann ebenso wenig auch mit den durch gewichtsanalytische Analyse erhaltenen Resultaten übereinstimmten.

W. Wieley (Ber. 18, Ref. 127) fällt die Albuminkörper der Milch mit einer Lösung von Mercurinitrat in Salpetersäure oder von Quecksilberjodid in Essigsäure und polarisirt die filtrirte Lösung; die Resultate sollen sehr gut mit den durch Eindampfen der Milch und Extraction des Zuckers mit Alkohol erhaltenen übereinstimmen.

J. Knowles und J. A. Wilson (Chem. N. 63, 291) wenden je 2 Methoden zur polarimetrischen Bestimmung an; nach der einen werden 70 cc Milch mit 5 cc Bleiessig versetzt und nach dem Umschütteln auf 100 cc verdünnt, filtrirt und polarisirt. Nach der anderen Methode wird die Milch (50 cc) mit 2,5 cc Bleiacetat und 1 cc Quecksilbernitrats versetzt, auf 57 cc verdünnt und polarisirt. Diese Bestimmungen wurden mit der gewichtsanalytischen, die auch nach 2 Methoden vorgenommen war, verglichen; die nach den beiden polarimetrischen Methoden erhaltenen Resultate stimmten zwar unter sich überein, dagegen nicht mit den gewichtsanalytischen, die auch unter sich, je nachdem nach der einen oder anderen Methode gearbeitet wurde, ziemlich abweichende Resultate ergeben haben.

Auch noch andere Fällungsmittel wurden in Anwendung gebracht, so Metaphosphorsäure von Denigès (Journ. pharm. V 27, 413) und von Bigelow und Mac-Elroy (Chem. Centralbl. 1894, 306), Quecksilberjodid und Thonerdehydrat von den letztgenannten.

Nach Wieley (Am. chem. 6, 289) soll man die Klärung mit Bleiessig womöglich ganz vermeiden, da häufig Milchzucker mit niedergerissen wird, weiter kann auch nach Richmond (d. Z. 1893, 214) längeres Erwärmen mit Bleiessig zu Fehlern führen, um so mehr, als hierdurch schon die Drehung rein wässriger Milchzuckerlösungen vermindert wurde.

Was nun die Methode der polarimetrischen Milchzuckerbestimmung anlangt, die sich in verschiedenen selbst neueren Lehrbüchern findet, nach welcher 50 cc Milch mit 25 cc basisch essigsaurer Bleilösung zum