

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 4.

Zur Analyse des Schwefelkieses und zur Schwefelsäure-Bestimmung im Allgemeinen.

Von G. Lunge.

Im Moniteur Scientifique October 1901 S. 635 findet sich eine kurze Notiz von R. Auzenat, welche die nach seiner Aussage in der Schwefelsäureindustrie allgemein angenommene, von mir ausgearbeitete Methode der Schwefelkiesanalyse in zwei Punkten verbessern möchte. Der eine ist der, dass man bei der Austreibung der Salpetersäure nach dem Aufschliessen des Schwefelkieses einen Zusatz von Chlornatrium machen solle, um die Verflüchtigung von Schwefelsäure beim Erhitzen auf 120° zu verhüten. Nöthig ist ein derartiger Zusatz gewiss nicht; ein einigermaassen geübter Chemiker braucht nicht einmal die Arbeit auf dem Wasserbade vorzunehmen, sondern kann ruhig auf der Asbestplatte oder dem Sandbade erhitzen, wenn er nur Sorge trägt, das Becherglas sofort zu entfernen, sobald die braune Färbung in Gelb übergegangen ist, was am Rande zuerst, in der Mitte etwas später einzutreten pflegt. Alsdann findet noch keinerlei Verlust an Schwefelsäure statt, und man kann darauf rechnen, ebenso richtige Resultate wie beim Zusatz von Chlornatrium zu erhalten, wie mir directe Versuche gezeigt haben.

Es ist übrigens gar nicht nöthig, über 100° zu erhitzen; sollte ein wenig Kiesel-säure dann noch in Lösung gehen, so wird sie beim Ausfällen des Eisens aus der salzauren Lösung durch Ammoniak mit niedergeschlagen werden und die Schwefelsäurefällung nicht fälschen. Bei 100° geht aber sicher keine Schwefelsäure fort (auch bei 120° nicht!).

Ausserdem bemängelt Auzenat, dass ich vorschreibe, den Niederschlag von Baryumsulfat $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Fällen zu filtriren; man müsse vielmehr mindestens 6 Stunden warten, weil sonst das Filtrat sich stets trübe. Dieser Behauptung stelle ich die Thatsache entgegen, dass ich geradezu Tausende von Gegenversuchen anführen kann, Hunderte von meiner Hand und das Vielfache von den Händen meiner Assistenten und Schüler angestellt. Ausnahmslos wird das Filtrat von dem Baryumsulfat bis zum anderen Tage aufbewahrt und nie hat sich eine Nachfällung gezeigt, ausser bei Anwendung von schlechtem

Filtrerpapier; in allen diesen Ausnahmefällen wurde durch Wiederholung mit besserem Filtrerpapier jede Nachfällung vermieden.

Um aber diesen Gegenstand ein für allemal klar zu stellen, habe ich folgende Versuche angestellt bez. anstellen lassen.

Es wurde eine etwa 5-proc. Lösung von reinem Natriumsulfat gemacht und aus dieser mit der Pipette je 20 ccm für jede Bestimmung herausgenommen. Um die Ungenauigkeiten der Pipettirung zu vermeiden, wurde jede Pipettenfüllung im Wägegläschen genau abgewogen und natürlich das wirkliche Gewicht der Lösung in Rechnung gestellt. Je zwei Proben wurden zusammen behandelt, nämlich genau gleich verdünnt, angesäuert, zum Kochen gebracht und mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt. Die eine der Proben (A) wurde immer nach $\frac{1}{2}$ Stunde abfiltrirt, die andere (B) 24 Stunden stehen gelassen und dann erst filtrirt. Auswaschen, Trocknen, Glühen geschah in genau gleicher Weise. Die Versuche wurden unter meinen Augen von Herrn C. Offerhaus gemacht.

Serie I.

	A	B
Angewendete Lösung	20,9163 g	20,9274 g
Ba SO ₄ gefunden	1,8279	1,8301
Na ₂ SO ₄ ⁷	1,1132	1,1145
Proc. der Lösung	5,322	5,325

Serie II.

	A	B
Angewendete Lösung	20,9636 g	20,9780 g
Ba SO ₄ gefunden	1,8638	1,8640
Na ₂ SO ₄ ⁷	1,1350	1,1352
Proc. der Lösung	5,414	5,412

Ferner liess ich auch noch durch Herrn Soller zwei Analysen desselben, feinst gepulverten und gemischten Schwefelkieses anstellen, in völlig gleicher Art und gleichzeitig; nur wurde bei A das Baryumsulfat nach $\frac{1}{2}$ Stunde, bei B erst nach 24 Stunden abfiltrirt. Ergebniss:

A	B
38,79	38,81 Proc. Schwefel.

Ich denke, es wird nun Niemand mehr bezweifeln, dass die ältere, von Auzenat benutzte Vorschrift, wonach man das Baryumsulfat mindestens 6 Stunden nach der Fällung stehen lassen soll, ganz unnöthig ist, und dass ein halbstündiges Stehen vollständig ausreicht. Auch Treadwell sagt in seinem

neuen Kurzen Lehrbuch der quantitativen chemischen Analyse, S. 312, dass man die heisse Lösung nach dem Absetzen sofort filtriren könne. Wenn er hinzufügt, dass bei sehr wenig Baryumsulfat der Niederschlag besser 12 Stunden stehen gelassen werden soll, so ist das doch wahrlich kein bei der Schwefelkiesanalyse überhaupt in Betracht kommender Fall; diese Bemerkung bezieht sich eben nur auf die bekannte Erscheinung, dass minimale Mengen von Baryumsulfat und anderen sogenannten „unlöslichen“ (in Wirklichkeit nur sehr schwer löslichen) Körpern im Zustande der Übersättigung in einer Lösung vorhanden sein können, welcher Zustand aber durch die Anwesenheit einer grösseren Menge desselben Körpers in festem Zustande, wo sie als „Kerne“ functionirt, aufgehoben wird.

Zürich, December 1901.

Beseitigung der Abfalllaugen der Kali-industrie.

Von C. Przibylla.¹⁾

Die Frage, wie die Verunreinigung der öffentlichen Gewässer durch die Industrie zu vermeiden sei, ohne die Industrie selbst dabei zu schädigen, ist in den letzten Jahren nach vielen Richtungen hin discutirt worden und es ist deshalb vielleicht nicht un interessant, über einen Vorschlag unterrichtet zu werden, dessen Ausführung wenigstens die Abfälle der Kali-Industrie zu beseitigen im Stande wäre.

Um das Verständniss des Verfahrens zu ermöglichen, muss ich vorher in Kürze die Art des Vorkommens der Kali-Mineralien und deren Verarbeitung vorführen.

Die Kalisalze sind die jüngste, also oberste Ablagerung einer Reihe von Mineralien, die durch natürliche Verdunstung des Seewassers entstanden sind. Zu unterst liegt der Anhydrit, wasserfreies Calciumsulfat; darüber Steinsalz, das sog. ältere Steinsalz; dann folgen die Kalisalze, speciell des Carnallits. Dieses letztere bildet jedoch nicht den einzigen Bestandtheil des Kalisalz lagers, wie dies bei den vorbenannten Mineralien der Fall ist, sondern dasselbe kommt in inniger Wechsellegerung oder sogar direct gemengt mit zwei anderen Mineralien, dem Steinsalz und dem Kieserit, vor. Letzterer besteht aus Magnesiumsulfat und Wasser. Über dem Carnallit liegt der Salzthon. Oft ist die ganze Serie wieder von einem mächtigen

Steinsalzlagern bedeckt (jüngeres Steinsalz). Eine oft sehr mächtige Bedeckung von Anhydrit schliesst an vielen Orten die ganze Reihe der Salzablagerungen. Dies sind die sogenannten primären Salze, Kainit, Sylvian, Sylvinit, Schönit etc.; wie wichtig dieselben auch in commercieller Beziehung sind, geologisch sind sie untergeordnet, von secundärer Natur, und sehr häufig finden sie sich nur in den oberen Etagen der Bergwerke. Namentlich gilt dies vom Kainit. Theils sind diese Salze bald nach Ablagerung des Carnallits entstanden, meistens jedoch erst viel später, nämlich nach der Fal tung und Aufrichtung der Kalisalz lager.

So wichtig nun auch die Kalisalze in industrieller Beziehung sind, so ist die Quantität ihres Vorkommens jedoch, dem Steinsalze, namentlich dem älteren gegenüber, ein mässiges; das der ganzen Kalisalz-Ablagerung zu Grunde liegende Steinsalz ist mindestens 25 mal mächtiger als die Kalisalze.

Für den Abbau der Kalisalze sind nun zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich a) das Salzlagern liegt flach, d. h. ganz oder nahezu horizontal; oder b) es ist aufgerichtet, d. h. es hat eine beträchtliche Neigung gegen die Horizontale.

Im ersten Falle liegen sämmtliche Abbaue, die man im Kalisalze betreibt, über denjenigen, die man im älteren Steinsalz im Gange hat, und es lässt sich dies überhaupt nicht anders einrichten. Ist das Salzlagern jedoch geneigt, so findet sich in den oberen Etagen des Bergwerkes der Kainit, Sylvinit, Schönit und in den tieferliegenden Etagen der Carnallit. Sylvian scheint man in allen Höhenlagen antreffen zu können. Das ältere Steinsalz begleitet nun, parallel den Kalisalzen gelagert, dieselben bis in die Teufe. Man kann das ältere Steinsalz, wenn man es will, in den oberen Etagen abbauen, man ist jedoch nicht dazu gezwungen, man kann es vielmehr immer so einrichten, dass die Abbaue im Steinsalz in tieferen Horizonten liegen als die tiefsten Kalisalzabbau e.

Ein Abbau von Steinsalz ist nämlich in jedem Kalisalz-Bergwerk nöthig, denn die Hohlräume, die durch Wegnahme der Kalisalze entstehen, müssen mit Steinsalz ausgefüllt werden, damit sie nicht etwa mit der Zeit einstürzen, sondern die Decke derselben eine Stütze erhält. Die im Steinsalz entstehenden Räume sind standfest; einmal wegen der hohen Festigkeit des Steinsalzes, dann aber auch weil sie in der grossen Masse des Steinsalzes, die, wie schon früher bemerkt, 25 mal so gross ist als die ganze Masse der Kalisalze, nur einen geringen Raum einnehmen.

¹⁾ Vortrag, gehalten im Bezirksverein Hannover am 4. December 1901.