

Ueber die Brucinreaction auf salpetrige und Salpetersäure.

Von G. Lunge.

In dieser Zeitschrift, Heft 8, S. 170 beschreibt L. W. Winkler einige Versuche über den in der Überschrift genannten Gegenstand, welche er mich auffordert zu wiederholen und darüber in dieser Zeitschrift zu berichten.

Ich bin dieser Aufforderung nachgekommen und gebe hiermit die Resultate meiner Versuche. Es wurden Lösungen hergestellt: A von 20 mg reinem Silbernitrit in 1000 ccm Wasser, B von 13 mg reinem Kaliumnitrat in 1000 ccm Wasser, die also beide äquivalente Mengen ($5 \text{ mg N}_2\text{O}_3 = 7 \text{ mg N}_2\text{O}_5$) enthielten. Von jeder dieser Lösungen wurden je 2 ccm in Reagircylinder gebracht, 4 Stück von A und 4 Stück von B. Nun wurde reine concentrirte Schwefelsäure in folgenden Verhältnissen zugesetzt:

- | | | | |
|----|----------------|-----------------------|---|
| 1. | 2 ccm Lösung A | + 1 ccm Schwefelsäure | |
| 2. | 2 - - - A | + 2 - - - | - |
| 3. | 2 - - - A | + 3 - - - | - |
| 4. | 2 - - - A | + 4 - - - | - |
| 5. | 2 - - - B | + 1 - - - | - |
| 6. | 2 - - - B | + 2 - - - | - |
| 7. | 2 - - - B | + 3 - - - | - |
| 8. | 2 - - - B | + 4 - - - | - |

Endlich als Gegenproben:

- | | | | |
|-----|--------------------|-----------------------|---|
| 9. | 2 ccm dest. Wasser | + 1 ccm Schwefelsäure | |
| 10. | 2 - - - - | + 4 - - - | - |

Sämmtliche Proben wurden vollständig abgekühlt und dann in jede derselben eine Messerspitze Brucin, soweit es anging, dieselbe Menge davon, eingeworfen und geschüttelt. Die Proben verhielten sich nun wie folgt:

1. wird sofort rosa
2. ebenso
3. schwach rosa
4. farblos.

Mithin reagirt die mit wenig Schwefelsäure versetzte Lösung No. 1, in der man freie salpetrige Säure und daneben jedenfalls auch schon Salpetersäure annehmen muss, die durch den Wasserüberschuss namentlich bei der anfänglichen höheren Temperatur gebildet wird, sofort mit Brucin. Wird aber mehr concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, nämlich das doppelte Volumen der wässrigen Lösung, wobei nun keine freie salpetrige

Säure und auch keine Salpetersäure, sondern nur Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung vorhanden ist, so tritt die Brucinreaction nicht ein. Die einmal eingetretene rothe Färbung wird übrigens durch Zusatz von mehr Schwefelsäure in No. 1 bis 3, wobei ja starke Temperaturerhöhung eintritt, in gelb umgewandelt.

Winkler hatte mit 2 Vol. der wässrigen Kaliumnitratlösung und 1 Vol. conc. Schwefelsäure die Brucinreaction nicht bekommen. Dies ist auch ganz richtig (Vers. 5); es liegt aber nicht an der geringeren Empfindlichkeit des Nitrats im Vergleich zum Nitrit, wie Versuch 8 zeigt.

Die Proben B (mit Kalisalpeter) verhielten sich nämlich wie folgt:

5. gab keine Färbung mit Brucin
6. ebenso
7. ebenso
8. sofort stark rosa.

Dies bestätigt die schon in meiner früheren Mittheilung (mit Lwoff) angeführte Beobachtung, wonach man bei der Brucinreaction auf Salpetersäure einen bestimmten Überschuss von conc. Schwefelsäure zusetzen muss. Bei den vorliegenden Versuchen zeigt sich für die gleiche Menge Kaliumnitrat (0,026 mg) bei dem Verhältnisse 2 Wasser : 3 conc. Schwefelsäure (No. 7) keine Reaction, aber bei 2 Wasser : 4 Schwefelsäure (No. 8) sofortige starke Reaction. Die schönste Bestätigung hiervon ist, dass die farblose Flüssigkeit No. 7 bei Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure, wodurch dasselbe Verhältniss von Wasser und Säure wie bei No. 8 herauskam, sich sofort ebenso stark wie No. 8 röthete, und genau dasselbe trat ein, als ich zu No. 5 3 ccm, zu No. 6 2 ccm conc. Schwefelsäure setzte.

Die Gegenversuche mit 2 ccm destillirtem Wasser + 1 ccm conc. Schwefelsäure und 2 ccm Wasser + 5 ccm Schwefelsäure gaben keine Brucinreaction, erwiesen also die Reinheit der Schwefelsäure.

Die Sache liegt also kaum so, wie Winkler es hinstellt, dass die salpetrige Säure mit Brucin noch leichter reagirt als Salpetersäure, sondern so, dass man unter sonst gleichen Umständen bei der ersteren wenig Schwefelsäure, bei der letzteren viel Schwefelsäure zusetzen muss.

Ich muss demnach meinen Ausspruch (d. Zeitschr. S. 1) zurücknehmen, wonach der Widerspruch zwischen L. W. Winkler und mir ein unüberbrückbarer sei. Vielmehr hat Winkler gezeigt, dass sowohl seine wie meine Versuche richtig angestellt waren und dass es nur an den Versuchsbedingungen, insbesondere dem Verhältniss von Wasser und Schwefelsäure liegt, ob man die Brucin-reaction im einen oder im anderen Falle bekommt. Unsere Controverse hat aber dies erst festgestellt und ist demnach wahrlich nicht nutzlos gewesen.

Zürich, 27. Februar 1902.

Vergleichende Studien über die Rentabilität der Schwefelsäure- gewinnung mittels des Anhydridverfahrens und des modernen Bleikammerprocesses.

Von Fr. Lüty und H. H. Niedenführ.¹⁾

Der grosse Erfolg, den Clemens Winkler mit der Durchführung der Synthese der Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoff erzielt hatte, musste naturgemäss den Technikern die lebhafteste Anregung geben, das alte Bleikammerverfahren mit seiner voluminösen theuren Apparatur in der Praxis durch den um so viel einfacher erscheinenden Contactprocess zu ersetzen. Die intensiven Anstrengungen, die in dieser Hinsicht von dem genannten Forscher, von Dr. M. Schröder und den vorm. Grillo'schen Zinkwerken, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Höchster Farbwerten, Dr. H. Rabe und dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim gemacht worden sind, haben zu Resultaten geführt, die eine neue Ära der Schwefelsäure-industrie begründet haben. Durch den erreichten epochemachenden Erfolg in technischer Hinsicht und die ungetheilte Anerkennung, welche demselben zu Theil wurde, entstand aber auf wirthschaftlichem Gebiete im Hinblick auf die grossen in Bleikammeranlagen investirten Capitalien eine Panik, die sich bis heute in allen Interessentenkreisen auf das Unangenehmste fühlbar macht, da richtige Vorstellungen über die Concurrenz-kraft des neuen Verfahrens im Verhältniss zum alten Kammerprocess fehlen.

Mit nachstehenden Untersuchungen soll ein Versuch zur Klarstellung der Sachlage gemacht werden, soweit die in Frage kommenden Factoren sich heute übersehen lassen.

¹⁾ Vortrag, gehalten von Director Fritz Lüty im Märkischen Bezirksverein zu Berlin am 13. Februar a. cr.

Für das alte Verfahren setzt sich der Gesteigungspreis der Schwefelsäure aus dem Aufwand an Schwefelrohmaterial, an Salpeter, Kohlen, Arbeitslöhnen, Reparatur-, Regiekosten und der Amortisations- und Verzinsungsquote des Anlagecapitals zusammen. Für den Preis der Säure nach dem Anhydrid-process kommen dieselben Ausgabenposten mit Ausschluss des Betrages für Salpeter, dagegen zuzüglich der Amortisation und Verzinsung der Lizenzbeträge für Überlassung der Methoden in Betracht.

Nach dem Kammerverfahren variirt der resultirende Werth der Säure, je nachdem es sich um concentrirtes oder schwaches Product handelt, nicht nur nach seinem Gehalt an Monohydrat, sondern erhöht sich für das erstere durch die Concentrationskosten wesentlich. Der Preis für Anhydridsäure verschiedener Stärke wird so gut wie ausschliesslich durch deren factischen Gehalt bestimmt.

Man findet häufig die Ansicht verbreitet, dass das Anhydridverfahren im Gegensatz zum Kammerprocess die Durchführung sehr grosser Productionen in einem Apparatesystem gestattet, also damit billigere Production bedingt. Dementgegen lässt sich nachweisen, dass auch beim Bleikammerverfahren eine sehr hohe Tagesleistung praktisch und rationell durchführbar ist. So wurde im Jahre 1901 von Niedenführ ein Bleikammersystem in Oberschlesien reconstruirt, das bei tadellosem, gleichmässigem und ökonomischem Betriebsgange in 24 Stunden — und zwar aus Blende — 28 000 kg Monohydrat und mehr erzeugt.

Für die nachfolgend aufgestellten, vergleichenden Calculationen sind Anlagen von 20 000 kg Leistung an als Monohydrat gerechneter Säure pro 24 Stunden angenommen. Die Anwendung der am meisten benutzten ca. 50 Proc. Schwefel haltenden portugiesischen Pyrite vorausgesetzt, kann man für gut construirte und geleitete Kammeranlagen eine Ausnutzung des Rohstoffes von circa 94,5 Proc. annehmen, indem bis $3\frac{1}{2}$ Proc. des aufgewandten Schwefels in den Abbränden, 2 Proc. bei der Umwandlung der erzeugten schwefligen Säure zu Kammerensäure verloren gehen. Bei einem Preise von 2 M. pro 100 kg Pyrit nach Abzug des Werthes der Abbrände resultiren demnach die Kosten des Schwefelrohmaterials für 100 kg als Monohydrat gerechnete Kammerensäure mit 1,28 M.

Der Verbrauch an 36° Salpetersäure stellt sich bei einem rationell betriebenen Kammer-system für 100 Theile Monohydrat auf circa 1,1 Proc., also wenn 100 kg derselben 19 M. kosten, auf 21 Pf.