

Spezialgebiete, wie die Chemie der Landwirtschaft, der Bodenkunde, der Gärungskunde, die hygienische Chemie usw. zur Behandlung kommen. Es können dabei außer Vorträgen auch Übungen, zumal Vorlesungsübungen, gehalten werden. Sollen sie aber während der Schulzeit und während des Semesters stattfinden, so müssen für den Schuldienst Ersatzkräfte beschafft werden, was bei dem Mangel an Lehrern kaum durchführbar ist. Selbst wenn nun auch derartige Kurse in die Ferienzeit verlegt werden müßten, so sind sie doch überall da, wo geeignete Einrichtungen dafür vorhanden, wo Dozenten sich zu diesem Zweck bereit finden, und der Staat und die Gemeinden die erforderlichen Geldmittel bewilligen mit Freuden zu begrüßen. Wir halten es sogar für eine Pflicht, die Lehrer in dieser Weise in ihrem so schwierigen Berufe zu unterstützen und ihnen das Verfolgen der Fortschritte auf den Gebieten der Naturwissenschaften zu erleichtern. Ihre berufliche Tätigkeit nimmt sie ja ohnehin schon reichlich in Anspruch. Ihnen fällt nicht nur die Aufgabe zu, ihren Schülern im täglichen Unterricht Wissen und Können beizubringen, sie haben nicht nur, wie jeder andere Lehrer, die Aufgabe, den Charakter des jugendlichen Schülers zu bilden, sie haben auch noch die viel Zeit erfordernden Vorbereitungen für die Experimente zu treffen und außerdem mit ihren Schülern technologische Exkursionen zu machen, die wiederum Zeit für ihre Vorbereitung und Ausführung verlangen. Es ist ja klar, daß die Schüler nur dann den richtigen Erfolg und Genuß von diesen so wichtigen Exkursionen haben werden, wenn der Lehrer nicht nur Technologie versteht und sich aus einem guten Lehrbuch über die betreffenden Industrien zu informieren, sondern sich auch die Zeit genommen hat, die Fabriken vorher zu besuchen und die Schüler in der geeigneten Weise vorzubereiten. Dann aber sind solche Exkursionen, da sie das Interesse der Schüler wecken, denselben die volkswirtschaftliche Bedeutung der Technik vor Augen führen und die erforderliche Achtung vor der Industrie und der industriellen Tätigkeit hervorufen, von großer Bedeutung. Gleichzeitig geben sie, und das gilt sowohl für die technologischen, wie für die botanischen, geologischen und zoologischen Exkursionen, dem Lehrer Gelegenheit, bei diesen Spaziergängen durch Wald und Flur den Schüler in seinem Charakter und in seiner ganzen Eigenart kennen zu lernen, und sich auch bei diesem Anlaß noch pädagogisch zu betätigen.

Wir sehen also, wohin wir bei unserer Betrachtung blicken, überall ist das Gebiet, das der Lehrer zu umfassen und zu beherrschen hat, außerordentlich groß und weit. Wir können daher nicht verlangen, daß der Lehrer alle Fächer, in denen er seine Schüler zu unterrichten hat, bemeistert. Wir können nur fordern, daß er sich das wesentliche aus all diesen Gebieten angeeignet hat und bei allen, an ihn herantretenden Fragen sich in diesen Gebieten zurechtfinden weiß. Eine tiefere Kenntnis der Details in den einzelnen Wissenschaften kann, wie gesagt, von dem Lehrer nicht verlangt werden und ist auch für die Zwecke des Unterrichts überflüssig. Es ist also einleuchtend, daß wir aus rein praktischen Gründen über ein bestimmtes Maß von Forderungen nicht hinauskommen. Es heißt auch für uns, die wir es übernommen haben, die Grenzen festzulegen,

bis zu denen das Studium der Chemie für den Lehrer reichen soll: „In der Beschränkung zeigt sich erst der Meister“.

E l b e r f e l d , im Mai 1906.

Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe.

Von Fabrikdirektor Dr. SIGMUND LITTMANN.

(Eingeg. d. 17./4. 1906.)

Selen ist in den meisten Schwefelkiessorten mehr oder weniger vorhanden; es dürfte daher wenige Schwefelsäurefabriken geben, deren Säuren — zu mindestens Betriebssäuren — als absolut selenfrei bezeichnet werden könnten.

Gestützt auf vieljährige Erfahrungen und Beobachtungen in einem Betriebe mit selenhaltigem Kiese, glaube ich nachstehend einige interessante Beiträge zur Kenntnis dieses seltenen und ungenügend erforschten Elementes zu bieten, hauptsächlich mit Bezug auf sein speziell mit der Schwefelsäurefabrikation verknüpftes Verhalten.

Das Selen ist stets als hartnäckiger und unangenehmer Begleiter aufzufassen; in vielen Beziehungen noch mehr als Arsen. Es verursacht oft temporäre und bleibende Mißfärbungen und beeinflußt nicht selten die Schwefelsäure nachteilig für einige Zwecke¹⁾. Vielfach werden aber auch ähnliche Mißfärbungen fälschlich dem Selen zugeschrieben.

Es ist allgemein bekannt, daß Se durch Salpetersäure nur zu Selendioxyd, SeO_2 , oxydiert wird und daß die Lösungen des Oxyds durch schweflige Säure zu elementarem Selen reduziert werden. Es scheint also, und ist meines Wissens bis jetzt auch nicht eingehender beleuchtet worden, daß durch diese Reaktionen das chemische Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe zur Genüge charakterisiert wäre. Doch gar so einfach ist die Sache nicht: man findet oft selenige Säure, wo man mit Bestimmtheit nur Se erwartet hätte, und umgekehrt; das Selen selbst erscheint uns hierbei chemisch und physikalisch in den mannigfaltigsten Formen.

Ich will von einer näheren Beschreibung der verschiedenen allotropen Modifikationen absehen, als nicht in den Rahmen dieser Abhandlung gehörig, und nur in Kürze vorausschicken, mit welchen Formen und Verbindungen wir es in unserem Falle zu tun haben werden. Außer der *selenigen Säure*, ist es vor allem das *rote Selen*, welches wir überall antreffen, da es sich aus ersterer anlässlich aller Fällungen — Reduktion durch SO_2 — bei mäßiger Wärme bildet und zwar als voluminöser, gallertiger Niederschlag, falls beträchtliche Mengen vorhanden sind, sonst als feines ziegel-scharlachrotes Pulver. Bei Temperaturen über 80—90° geht dasselbe in die *grauschwärze*, metallische, Modifikation über, mit Ausnahme eines geringen braungefärbten Anteiles (etwa 0,03%), welcher in Lösung bleibt, und dessen Wesen ich trotz zahlreicher Studien nicht vollständig aufklären konnte;

¹⁾ Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1903, 687.

es wird uns ferner das kolloidale Selen beschäftigen, noch mehr aber der Zustand, in welchem sich dasselbe vor seiner durch freies Auge erkennbaren, roten Färbung oder Ausscheidung befindet, und schließlich die grüngefärbte Lösung des Selens in konz. Schwefelsäuren.

Selen s ä u r e, H_2SeO_4 , welche nur durch stärkste Oxydationsmittel entsteht, findet sich im Kammerbetriebe unter normalen Verhältnissen nicht; ich konnte sie kaum in minimalsten Spuren auffinden. Sämtliche Forscher stimmen darin überein, daß Se durch Salpetersäure nur zu SeO_2 oxydiert wird. Die von F. Winteler²⁾ in einer jüngeren Abhandlung angegebene Reaktion $SeO_2 + HNO_3 = SeO_3 + HNO_2$ dürfte somit nur auf einem willkürlichen Analogieschluß beruhen. Ich gehe nun zum experimentellen Teil über.

Im Kiesofen erfolgt durch die zugeführte Luft anfangs eine Oxydation des an S, As, Cu, Pb usw. gebundenen Selens zu SeO_2 ; der überwältigende Überschuß an gleichzeitig entstehender schwefliger Säure müßte jedoch momentan eine Reduktion im Sinne der einfachen Gleichung $SeO_2 + 2SO_2 = 2SO_3 + Se$ bewirken, d. h. bei vollständiger Sauerstoffübertragung müßte sämtliches Selen als solches, dampfförmig, in den heißen Ofengasen vorhanden sein. Ganz abgesehen von den hier infolge hoher Temperaturen obwaltenden intermediären Dissoziationszuständen müßte man also im a b g e k ü h l t e n Ofengase das elementare Selen in seiner grauschwarzen oder wenigstens dunkelkirschrot gefärbten Form vorfinden, da es ja Temperaturen von mindestens 100° jedenfalls passiert hat. Dies war nun bei meinen zahlreichen, mit heißen Flugstaubkammergasen vorgenommenen Untersuchungen niemals der Fall. Ich konnte im Gegenteil konstatieren, daß bei diesen Versuchen in den gut gekühlten Vorlagen das Selen, durch die gleichzeitig mitgesaugte SO_2 , in lichtester Nuance und nicht gleich in den ersten Vorlagen zur Abscheidung kommt, d. h. es bildet sich erst in den Vorlagen aus einer Selenverbindung, die selbst bei ganz niedrigen Temperaturen und Anwesenheit von SO_2 kurze Zeit im gasförmigen Zustande existieren kann. Die vielen quantitativen Bestimmungen — auch im Vergleiche mit den im Gesamtbetriebe auffindbaren Selenmengen — bewiesen mir ferner, daß es sich hierbei nicht etwa um einen geringen Anteil handeln konnte, sondern nahezu um die ganze Menge verbrannten Selens. Es wäre nämlich möglich, daß sich das weniger auffällige grauschwarze Selen selbst bei namhafterem Gehalte des Kieses leicht der Beobachtung überhaupt entzogen hätte. Entgegen einigen Forschern³⁾ konnte ich ferner in dem aus den Kiesofen- und angrenzenden Staubkammern entnommenem Flugstaube Selen oder SeO_2 nicht einmal in Spuren nachweisen; Tellur hingegen als solches und in Form von Tellurmonoxyd, TeO , war daselbst in ganz minimalen Mengen aufzufinden. Nichtsdestoweniger halte ich es für möglich, daß anderen Ortes, bei etwa speziell kühl gehaltener Flugstaubkammer, ein ganz geringer Anteil

des Selens (sowohl aus direkten als sekundären Vorgängen entstanden) schon in diesem Apparate zur Abscheidung kommen kann. — Erwähnen will ich gleich hier, daß man besonders bei selenärmeren Kiesen, deren Selengehalt quantitativ am besten durch Absaugen eines größeren, abgemessenen Volumens heißer Rötgase (mehrere Tausend cbm, mit bekanntem Gehalt an SO_2) bestimmen kann, indem man sie durch mehrere gut gekühlte Waschflaschen leitet, welche mit verd. Salzsäure getränkter Glaswolle gefüllt sind. Das mitgesaugte SO_2 scheidet das Selen in lichtroter Form aus; es sind, nach einem Vorversuche, so viele Vorlagen zu nehmen, daß die letzte oder noch vorletzte derselben farblos bleibt. Nach Vereinigung der Inhalte sämtlicher Vorlagen wird das Selen durch HNO_3 zu H_2SeO_3 oxydiert und dann nach irgend einer Methode bestimmt; aus dem abgemessenen Gasvolumen mit bekanntem SO_2 -Gehalt kann auf die entsprechende Kiesmenge zurückgerechnet werden. Der Selengehalt variiert natürlich je nach der Kiessorte. Im vorliegenden Falle handelt es sich um einen durchschnittlichen Gehalt des Kieses von 85 g per Tonne. Meinen Erfahrungen nach läßt sich das Selen schon bei einem Gehalte von 1 g per Tonne Kies mit Bestimmtheit nachweisen, während größere Mengen, von etwa 10 g per Tonne angefangen, bereits in allen Stadien des Kammerbetriebes durch intensive, charakteristische Färbungen mit freiem Auge erkennbar sind und andererseits auch eine nutzbringende Darstellung von Selen gestatten.

In den abgekühlten Rötgasen konnte SeO_2 nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die den Gloverturm betretenden heißen Gase auch frei von SeO_2 sind; dennoch findet man in der Gloversäure außer elementarem Se immer SeO_2 in beträchtlich abwechselnder Menge je nach Konzentration und Denitrifikation. Im Gloverturm, muß also allenfalls eine Oxydation des Se stattfinden, was in der stark reduzierenden Zone des Turmes, bei ausgezeichneter Denitrierung, immerhin auffällig erscheint.

Jeder Praktiker dürfte wohl beobachtet haben, — es finden sich hierüber auch mehrfach Angaben in der einschlägigen Literatur⁴⁾ —, daß sich in seiner heißen Gloversäure ein dunkelroter Schlamm, teils auf der Säure schwimmend, teils als Bodensatz vorfindet, während in der abgekühlten Säure allmählich und unvollständig ein mehr oder weniger lichtroter, äußerst fein suspenderter Niederschlag (oft nur Färbung) zum Vorschein kommt: die bekannte blutrote Gloversäure. Diese rote Färbung kann zeitweilig, je nach Betrieb, ausbleiben, entsteht aber oft gerade — allerdings dann nur als Färbung —, wenn die Gloversäure nicht vollständig denitriert ist. Der dunkelrote Schlamm, ein besonders reichhaltiges Ausgangsmaterial zur Darstellung von Se, stammt allenfalls hauptsächlich aus den Ofengasen, deren elementares Selen durch die Säure mechanisch niedergeschlagen wurde, oder ist teilweise auch ein

²⁾ Chem.-Ztg. 1905, Nr. 96.

³⁾ Lunge, Handbuch der Soda-industrie 1, 338 (1903).

⁴⁾ Bornträger, Dingl. Journ. 247, 505 Kienlen, Lunge Handbuch usw. 1022.

im Turme selbst entstandenes Reduktionsprodukt. Welcher Herkunft nun immer er sei, er enthält stets nur einen kleinen Bruchteil des im Kiese verbrannten Gesamtseleins, etwa 2—4%, und ist sicherlich nicht identisch mit jener Form, die uns erst nachträglich beim Erkalten der Säure als lichtrote Fällung erscheint. Da diese Form auch quantitativ einen beträchtlichen Teil ausmacht (bei vollständiger Ausfällung, je nach Betrieb, 10—15% des im Kiese verbrannten Seleins), und die Glovesäure daneben noch immer bedeutende Mengen seleniger Säure enthält, habe ich behufs näheren Studiums dieser Verhältnisse zahlreiche quantitative Untersuchungen ausgeführt, von deren detaillierten, zahlenmäßigen Angabe ich absehen möchte, während ich nicht umhin kann, außer den Endergebnissen, auch auf die Untersuchungsweise selbst etwas näher einzugeben. — Ich benutzte zu wiederholten Malen die Gelegenheit, wo der Turm durch stärkere Zugabe von Kammersäure und Wasser während des Betriebes gewaschen wurde. Vorher wurde die Glovesäure, für kurze Zeit etwas stärker gehalten, so daß Säuren von 61,5—48° Bé. resultierten, die einzeln, bei jeweiliger Abnahme um etwa je 1° Bé., gesammelt und untersucht wurden. Das stärkste Säuremuster (61,5°) enthielt noch bedeutendere Mengen von nitrosen Resten (0,15% NaNO₃) und sämtliches Selen in Form von SeO₂, deren Menge unbedeutend größer war, als der SeO₂-Gehalt der ursprünglich dem Turme zugeführten Nitrose; die selenige Säure hatte somit den Turm unverändert passiert. Beim Erkalten wurde diese Säure tiefrot gefärbt; die Färbung verschwand jedoch beim Verdünnen wieder und rührte nicht von Selen her, wie später noch näher erörtert werden soll. In den übrigen Proben — insgesamt 8 zwischen 60—48° Bé. —, von denen die 2 stärksten (60 und 59° Bé.) noch schwach nitros waren, wurde sofort noch im heißen Originalzustande einzeln der Gesamtseleinhalt nach Oxydation mit HNO₃ bestimmt; ein behufs Kontrolle genommenes aliquotes Durchschnittsmuster (mit dem Gehalte von 0,062% Se⁵⁾) bestätigte die Richtigkeit der Einzelanalysen. Die Originalsäuren wurden nun erkalten gelassen; momentan zeigte sich keine Rotfärbung, aber nach und nach kam bei sämtlichen Proben ein roter Bodensatz zum Vorschein, dessen Selengehalt nach zweiwöchentlichem Stehen separat bestimmt wurde, gleichzeitig in einem aliquoten Teile der Säuren selbst wieder der Gesamtgehalt an säurelöslichem Selen und die Richtigkeit der einzelnen Bestimmungen ebenfalls durch ein entsprechendes Durchschnittsmuster kontrolliert (0,052% Se). Nun verdünnte ich die bereits abgesetzten Säuren gleichmäßig auf 30° Bé. und ließ sie mehrere Wochen lang stehen, ebenso ein aliquotes Durchschnittsmuster. Hierbei ergab sich folgendes: die zwei stärksten Säuren (60—59° Bé.) zeigten selbst nach wochenlangem Stehen im verd. Zustand keinen Bodensatz, ebensowenig kam derselbe beim Durchschnittsmuster zum

Vorschein (selbst auf Zusatz von HCl nicht), während die übrigen 6 Einzelproben (58—48° Bé.) aus je schwächeren Säuren sie herrührten, eine um so stärkere ziegelrote Fällung aufwiesen; diese wurde ebenfalls bestimmt und zwar aus der Differenz, die sich aus einer neuerlichen Untersuchung der abgesetzten verd. Säuren — durchwegs noch stark SeO₂ haltig — im Vergleiche mit den unverdünnten Proben ergab. Der Bodensatz war um so größer, je verdünnter die ursprüngliche Glovesäure war, und stammte jedenfalls von einer Selenform, die wir nicht als SeO₂ ansprechen können, da diese schon durch Verdünnung allein zum Zerfall gelangt ist. Ich will diese Form, solange das Se noch nicht zur Ausscheidung kommt, der Kürze halber vorläufig als „gebundenes“ Selen bezeichnen. Diejenigen Muster, welche beim Verdünnen keinen roten Bodensatz lieferten, also die stärksten und noch schwach nitrosen, sowie das Durchschnittsmuster enthielten sämtliches Selen in Form vom SeO₂. Bei dem Durchschnittsmuster genügten demnach unstreitig die äußerst minimalen nitrosen Reste der 60 und 59er Säure, um bei der hydrolytischen Zersetzung eine Entstehung von gebundenem Selen gänzlich zu verhüten, da es auch in den anderen 6 zugemischten Proben quantitativ zu SeO₂ oxydiert wurde. In diesem Durchschnittsmuster konnte weder durch weitgehendere Verdünnung, noch auf Zusatz von Salzsäure Selen ausgefällt werden; es enthielt genau soviel SeO₂ als vor der Verdünnung (0,052% Se). Der Gehalt der schwächsten (48° Bé.) und absolut nitrofreien Glovesäure an SeO₂ betrug zum Schluß noch immer 0,0369% SeO₂ (0,0263% Se). Aus den qualitativen Erscheinungen und quantitativen Bestimmungen ergab sich also, daß eine ungenügend denitrierte Glovesäure sämtliches Se als SeO₂ enthält und in solcher Menge als die dem Glover zugeführte Nitrose, auf welche somit die SO₂ nicht einwirkt. Die Reduktion durch letztere ist aber selbst bei völlig denitrierter und außergewöhnlich verd. Glovesäure unvollständig, da sich in derselben immer noch beträchtliche Reste von SeO₂ vorfinden und daneben um so mehr gebundenes Selen, je verdünnter die Säure gehalten wurde. Das gebundene Selen, jedenfalls auch durch Einwirkung von SO₂ auf SeO₂ entstanden, kommt bei weiterer Verdünnung als rotes Se zur Ausscheidung; doch wird dies durch Anwesenheit geringster Reste von Nitrosylschwefelsäure verhindert, besonders wenn es zur hydrolytischen Zersetzung derselben kommt, es entsteht also diesfalls überhaupt kein gebundenes Selen, und es kann demzufolge unter gewissen Umständen im Gloverturm selbst auch Neubildung von SeO₂ erfolgen. — Das gebundene Selen ist einsteils durch sehr leichte Reduktion (Zerfall bei Verdünnung oder auf Zusatz von HCl) andererseits durch sehr leichte Oxydation charakterisiert. Ich führe z. B. noch an, daß man das Rotwerden einer Glovesäure preventive dadurch verhindern kann, daß man durch sie einen kräftigen Luftstrom bläst. Wurden jene Glovesäuren, in denen bei Verdünnung sonst Zerfall des gebundenen Selen erfolgte, sofort nach der Verdünnung mit einem ganz schwachen NO - Strom e

⁵⁾ Wo keine näheren Angaben vorhanden, erfolgte die Berechnung stets auf elementares Se und einheitshalber immer auf Schwefelsäure von 50° Bé.

behandelt, so erfolgt selbst auf Zusatz von HCl überhaupt keine Se-Ausscheidung mehr. Ich komme auf dieses Thema noch ausführlicher zurück.

Bei Aufgabe von durch Selen blutrot gefärbter Glovesäure auf den Gay-Lussacturm finden wir, daß sie nach dem Passieren des Turmes entfärbt ist. Die Analyse zeigt uns, daß bei absolut gleichbleibendem Gesamtseleengehalte die nitrose Säure ausschließlich SeO_2 enthält. Anlässlich der Bildung von Nitrosylschwefelsäure wird also sämtliches Selen — sowohl das gebundene, als auch das bereits ausgeschiedene — zu SeO_2 oxydiert. Die Oxydation erfolgt, wie ich konstatieren kann, leicht und schnell. Z. B. in einem Gay-Lussacturm dem nachgewiesener Massen kaum mehr nennenswerte Absorption nitroser Gase zufällt. In unserem Falle handelt es sich beispielsweise um einen dritten Gay-Lussac, welchen sämtliche Originalgloversäure passiert, die dann nochmals auf die ersten zwei, für Absorption an und für sich vollkommenen genügenden Türme aufgegeben wird.

Im Glover werden, wie dies bereits erwähnt, bestenfalls 20% des Gesamtseleens zurückgehalten, der weit aus größte Teil desselben gelangt somit in die Kammern. Untersucht man nun die den Glover verlassenden nitrosen Gase, so findet man in den Eintrittsröhren zu den Kammern beträchtliche Mengen dunkelrotbraunen Selen, daneben gebundenes Selen, aber keine Spur von seleniger Säure, besonders wenn man von den anfangs aus dem Gloverturm mechanisch mitgerissenen Partien absieht. Ich hatte Gelegenheit, bei einem über 30 m langen, behufs zweckmäßiger Gasverteilung über der Hauptkammer angebrachten Eintrittsröhre vollständige Abwesenheit von seleniger Säure in den daselbst gesammelten Säureproben zu konstatieren und dies selbst bei gesteigerter Salpeterzirkulation. Die Säuremuster waren etwas verdünnter, als man sie bei Glover- oder auch Kammersäuren antrifft — etwa 48° Bé. — und allerdings auch schwach SO_2 -haltig. Wenn wir es in diesem Teile des Systems auch schon meistens mit Temperaturen zu tun haben, bei denen SeO_2 nicht mehr flüchtig ist, muß uns dennoch das gänzliche Fehlen derselben überraschen; fanden wir sie doch bei unseren Versuchen mit verschieden starken Glovesäuren, selbst bei außergewöhnlicher Verdünnung und sogar nach Durchstreichen einer viel mehr reduzierenden Region, als dies in dem durchwegs schon mit nitrosen Gasen geschwängerten Eintrittsröhr der Fall ist. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als in den die Kammern betretenden Gasen, resp. in den daselbst gesammelten Säureproben wieder starke SeO_2 -Reaktion auftritt, ja meistens ist hier überhaupt nur SeO_2 enthalten, wie nachstehend näher erörtert werden soll. Knapp nach Eintritt in die Kammern — etwa bis 30 cm von der vorderen Stirnwand entfernt — findet man in der Verlängerung des Eintrittsröhres nur Se, ebenso unterhalb des Eintrittsröhres; oberhalb desselben dagegen, schon in nächster Nähe der Stirnwand, sind neben Se beträchtliche Mengen SeO_2 auffindbar, in einiger Entfernung aber nur SeO_2 , die sich denn auch überall in den Kammern vorfindet, wo noch namhaftere Schwefelsäure-

bildung erfolgt. Im Verlaufe des ganzen Kammerbetriebes ist somit mehr oder weniger Bildung von SeO_2 vorhanden, mit Ausnahme des sogenannten Eintrittszustands, d. h. in dem Eintrittsröhr vom Glover zu den Kammern, sowie in deren vordersten Teil und daselbst besonders in den unteren Partien. Es ist schon lange bekannt, daß man elementares Sc in größeren Mengen gerade im Bleischlamme der Vorkammern oder der Eintrittsseite der Hauptkammern antrifft, weniger bekannt dürfte jedoch sein — ich finde dies in der einschlägigen Literatur nirgends zum Ausdrucke gebracht —, daß bei gewöhnlicher Arbeitsweise der weitaus größte Teil des die Kammern betretenden Selens in denselben nicht als solches bestehen bleibt, sondern zu SeO_2 oxydiert wird und sowohl im Nebel als auch in den Bodensäuren größtenteils auch unzersetzt fortbesteht, falls infolge abnormaler Arbeitsweise keine entgegengesetzte Veranlassung vorherrscht.

Ich habe die diesbezüglich in den Kammern obwaltenden Verhältnisse unter schwierigsten Umständen und an Hunderten von Analysen ausführlich studiert, auch aus Gründen anderer Art. Da die zahlenmäßigen Belege mehr lokales Interesse haben und infolge der kleinen Zahlen (0,0067 bis 0,0273% Se), um die es sich meistens handelt, auch nur relative Schlußfolgerungen gestatten, will ich mich mehr auf prinzipielle Angaben beschränken. Ich mußte notgedrungen den Weg einschlagen, daß ich an verschiedenen Orten im Innern der Hauptkammern, die aus dem Nebel niedergeschlagene Säure in Glasgefäßen auffing und dann qualitativ und quantitativ untersuchte. Wenn man nun auf diese Weise — in bereits fertig gebildeter Säure — auch kein klares Bild über die wirklichen Vorgänge im Innern der Kammer erhält, so wäre dies bei Gasanalysen noch weniger möglich, da sie in unserem Falle überhaupt zu keinem Resultate geführt hätten. Außer diesen Säuremustern wurden die Boden- und Tropfsäuren untersucht. — Ich hatte zwei Serien von Untersuchungen vorgenommen, die erste bei gewöhnlicher Gaszuleitung, d. h. das den Glover verlassende Gasgemisch betritt die Kammer seitlich an einer Stelle, die zweite bei Anwendung des bereits erwähnten 30 m langen Eintrittsröhres, welches durch 6 an der Kammerdecke angebrachte Stutzen das Eintrittsgas der ganzen Kammlänge nach verteilt, wodurch Verhältnisse geschaffen wurden, welche dem Intensivverfahren sehr nahe gerückt waren. Selbstverständlich war für gleichbleibende Betriebsverhältnisse während der vergleichenden Versuche peinlichst gesorgt. — Es zeigte sich folgendes Ergebnis: Bei einfacher Gaszuleitung konnte mit Ausnahme von dem bereits erwähnten Eintrittszustand — etwa bis 3 m von der Stirnwand — in den aus Säurenebeln stammenden Proben bis ans Ende der Kammern und in allen Höhen ausschließlich nur selenige Säure nachgewiesen werden; der Gehalt der Proben an nitrosen Verbindungen variierte stark, überstieg aber den bei normaler Kammerarbeit zulässigen nicht; Proben aus verschiedenen Vertikalrichtungen zeigten, daß in ein und denselben Vertikallinie der Gehalt an SeO_2 oben etwas größer ist als in der Mitte oder nahe zur Bodensäure.

Vom Eintritt gegen den Austritt zu war eine Abnahme an SeO_2 — ziemlich gleichmäßig — zu konstatieren, was übrigens selbstverständlich ist. Im Eintrittszustand war oberhalb des Eintrittsrohres ebenfalls nur SeO_2 vorhanden, während die Proben aus den unteren Partien nahe zur vordern Stirnwand starken Se-Gehalt, in Form eines dunkelroten Absatzes, in weiterer Entfernung bis auf etwa 4 m daneben auch SeO_2 aufwiesen. In der farblosen Bodensäure selbst — ganz abgesehen vom Bleischlamme — fand ich nun überall SeO_2 , ebenso in den Tropfsäuren, welch letztere jedoch nach längerem Stehen schwache Rotfärbung, also auch Vorhandensein von gebundenem Selen aufwiesen; allenfalls spielt hier auch die reduzierende Wirkung der Bleiwände eine Rolle.

Bei der geteilten Gaszuführung — ich will dies gleich als Arbeiten mit gestörter Nitrosylschwefelsäurebildung bezeichnen — waren die Eintrittszustände den vorher geschilderten analog, aber es gab eigentlich beinahe der ganzen Kammlänge nach nur einen Eintrittszustand, denn SeO_2 allein war nur oben vorhanden; von etwa der halben Kammerhöhe angefangen gegen den Boden zu hingegen hatte sie wesentlich abgenommen und der rotgefärbte Bodensatz in den Sammelgefäßen bewies schon allein zur Genüge, daß hier überall starke Reduktion zu Se stattfand. Die Säuremuster, durchwegs bedeutend nitrosefreier als bei der vorherigen Versuchsreihe, waren meistens auch rot und braun gefärbt; diese Färbung erwies sich nicht als von Selen herstammend (siehe das bei 61,5° Bé. Groversäure Gesagte und auch später), während die Bodensäure schon im Verlaufe des ersten Versuches — jeder dauerte 60 Stunden — überall rotgefärbt erschien und nach dem Versuche nur nahezu die Hälfte an SeO_2 erhielt als vorher.

Das Rotwerden der Bodensäure in den Hauptkammern durch ausgeschiedenes Selen bei Salpeterarmut ist ja bekannt und zeitweise sicherlich von jedem, selenhaltigen Kies verarbeitenden Praktiker mit Unbehagen beobachtet worden. Mir selbst diente in früheren Jahren öfters das Rotwerden der Kammersäure als untrügliches Warnungszeichen für herannahenden Salpetermangel, dem ehestens abgeholfen werden mußte; seit Jahresfrist hingegen arbeite ich, bei verteilter Gaszufuhr, in der Hauptkammer absichtlich mit roter Bodensäure, da hierbei nicht nur geradezu Salpeter ersparnis, sondern viele andere Vorteile eintreten, auf die ich teilweise auch in dieser Abhandlung noch eingehen werde. Erwähnt sei noch, daß die rote Bodensäure bei gewöhnlicher Arbeitsweise, falls sie tatsächlich eine Folge von Salpeterarmut ist, nach kurzer Zeit bei entsprechend erhöhter Salpeterzufuhr wieder farblos wird, d. h. das bereits ausgeschiedene Se wird anlässlich der mehr hydrolytischen Zersetzung von Nitroseresten in der Bodensäure wieder zu SeO_2 oxydiert. — Das ausgeschiedene Selen gelangt nach und nach in den Bleikammer schlamm, welcher somit je nach Gehalt des Kieses und je nach der Arbeitsweise, selbst in einem und demselben Betriebe, sehr verschiedene Mengen Se enthalten kann. Der an Se reichste Schlamm wird, wie bekannt und auch hier klar-

legt, im vorderen Teile der Kammern vorgefunden.

In den Hinterkammern ist, meiner Erfahrung gemäß, weder in den schwachen Säurenebeln, noch im Schlamme Se als solches zu finden, sondern, soweit überhaupt noch namhaftere Reaktion auftritt, nur SeO_2 , ebenso in der Bodensäure — es müßte denn zu gar argem Salpetermangel gekommen sein.

Ergänzungshalber will ich nun das fernere Verhalten des Se anlässlich der Konzentration von Kammersäure besprechen. Letztere enthält, wie wir gesehen haben, stets SeO_2 und Se (teils suspendiert, teils in gebundener Form); je nach Arbeitsweise in den Kammern in verschiedenem Verhältnisse. Beide Formen machen sich nun bei der Konzentration unangenehm bemerkbar, resp. sind nur schwer zu entfernen. Durch Reduktionsmittel, wie sie auch zur Zerstörung von Nitroseresten üblich sind (gut bewährt sich beispielsweise Holzkohle, welche in den Pfannen Ausscheidung und gleichzeitiges Zurückhalten des Se bewirkt), läßt sich wohl der Gehalt an SeO_2 und auch an gebundenem Se von Pfanne zu Pfanne etwas verringern, doch geht andererseits bei den höheren Konzentrationsgraden das ausgeschiedene Se, dessen wirksame Filtration hier schwer möglich, wieder in Lösung, so daß man schließlich in der konz. Säure kaum weniger Gesamtseelen findet, als in der ursprünglichen Kamersäure zugeführt wurde. Das Se verflüchtigt sich nämlich trotz der hohen Temperaturen der letzten Pfannen (150—160°) in diesen gar nicht; es erfolgt erst bei ungefähr 170°, also bereits im ersten der eigentlichen Konzentrationsapparate eine schwache Sublimation; daselbst beginnt nun andererseits die Lösung des Se in der nunmehr schon ziemlich starken Schwefelsäure, wobei vorerst die grün färbende Verbindung SeSO_3 entsteht, welche schließlich, wenn man die Konzentration über 96,5% Monohydrat treibt, größtenteils unter SO_2 -Entwicklung wieder in SeO_2 übergeht, ohne daß anlässlich dieser Umwandlungen namhaftere Mengen des Selens ausgetrieben werden könnten. Es erklärt sich hieraus, daß bei Konzentration selenhaltiger Kamersäure die gewöhnliche technische 66er grünfärbt, die höher konzentrierte aber farblos ist; erstere enthält vorwiegend SeSO_3 , letztere meistens nur mehr SeO_2 . Die Grünfärbung einer konz. Säure ist noch bei einem Gehalte von 0,001% Se gut bemerkbar und auch bei Verdünnung das sich ausscheidende rote Se bei diesem Gehalte noch mit freiem Auge zu erkennen. — Trotz zahlreicher Nachfragen konnte ich nicht ermitteln, welche von den beiden Selenverbindungen (SeSO_3 oder SeO_2) bei der Verdunung der konz. Säure schädlicher ist; für den Schwefelsäurefabrikanten ist jedenfalls das launenhafte grüne Se viel unangenehmer, als die SeO_2 , da ersteres als solches, noch mehr aber bei seiner Ausscheidung starke Mißfärbungen verursacht; es genügt oft eine lokale Verdünnung — sei es durch oberflächliche Wasseranziehung oder falls beispielsweise in einem nicht ganz trockenen Gefäß die ersten Partien zugesetzter Schwefelsäure verdünnt werden —, um das ganze Quantum

Säure durch suspendiertes Se s t ä n d i g blutrot zu färben, da das einmal ausgeschiedene Se erst bei höherer Temperatur wieder gelöst werden könnte. — In konz. Schwefelsäure beginnt die Lösung des Selens — Grünfärbung durch entstehendes SeSO_3 — erst bei ungefähr 65° , unter schwacher SO_2 -Entwicklung, wobei gleichzeitig immer auch schon etwas SeO_2 gebildet wird, bei etwa 140° ist die Lösung beendet; namhaftere Oxydation zu SeO_2 und stärkere SO_2 -Entwicklung beginnt bei ca. 210° ; sie ist bei Temperaturen von 260 — 280° , nachdem vorher plötzlich starke Temperaturerhöhung erfolgt, vollständig, d. h. alles Se ist in SeO_2 übergeführt und die Säure e n t f ä r b t.

Die soeben geschilderten Verhältnisse lassen sich oft in sehr guter Weise auch durch die beim Konzentrieren ü b e r d e s t i l l i e r e n den Säuren kontrollieren. Wird auf 97 prozentige Säure gearbeitet und hierzu beispielsweise eine Anlage mit 3 Konzentrationskesseln verwendet, so finden wir beim Eintrittskessel in der Destillatsäure gar kein Selen (wohl aber als schwachen grauen Be- schlag im Innern des kühler gehaltenen Destillationsh e l m s), ebenso wenig enthält das stärkste Destillat des Austrittskessels Se oder selenige Säure, hingegen zeigt die Destillatsäure des mittleren Apparates beim Stehen mehr oder weniger rote Fällung, sicherlich ebenfalls vom gebundenen Se herstammend. Während der sukzessiven Oxydation hat sich also anfänglich, solange die schwache Säure überhaupt noch kein Lösungsvermögen für Se hatte, Se als solches sublimiert; hierauf begann die Lösung (Grünfärbung) und gleichzeitig Oxydation des Se unter teilweisem Entweichen einer g a s f ö r m i g e n Selenverbindung, die im verdichteten Destillat erst nachträglich ausfiel, während bei Beendigung der Konzentration sämtliches Se in SeO_2 übergeführt war und als solches nicht mehr überdestillierte. (Bei sehr hohem Konzentrationsgrade könnte wohl auch etwas selenige Säure unzersetzt überdestillieren.)

Selensäure, H_2SeO_4 , welche für vergoldete Platinapparate sehr gefährlich werden könnte (Le n h e r r⁶), bildet sich hierbei nicht. Laboratoriumsversuche zeigten mir, daß Se oder dessen niedrige Oxyde, in konz. Säure gelöst, weder Gold, noch Platin merklich angreifen; trotzdem kann ich auf Grund praktischer Erfahrung nicht umhin, einen Teil der in Praxi konstatierten Platin-a b n u t z u n g auf den Selengehalt der Säure zurückzuführen; die Abnutzung hat sich beispielsweise im letzten Jahre auf $1/3$ reduziert, seitdem, als Folge der bereits erwähnten Gasverteilung, nahezu selenfreie Kammersäure zur Konzentration gelangt; letztere enthält allerdings auch viel geringere Spuren von Nitrosylschwefelsäure als vorher, doch wurde einer möglichst vollständigen Zerstörung derselben vor Eintritt in den Platinapparat s t e t s größte Aufmerksamkeit gewidmet.

Konz. Schwefelsäure verliert ihr Lösungsvermögen für Se, falls sie vorsichtig und unter A b k ü h l u n g verdünnt wird, bei einem Gehalte von 84,5% Monohydrat; es ist in dieser Beziehung somit das Doppelhydrat, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, als Grenze

aufzufassen. R. W e b e r⁷) Angaben decken sich nicht ganz mit meinen Untersuchungen, wohl deswegen, weil bei mäßiger Temperaturerhöhung der Zerfall schon bei etwas höherer Konzentration der Säure beginnt.

Die Streitfrage zwischen den älteren Forschern M a g n u s⁸) und F i s c h e r⁹), ob es sich um eine einfache Lösung oder gleichzeitige Oxydation des Selens anlässlich Behandlung mit Vitriolöl handelt, hatte W e b e r durch die Verbindung SeSO_3 erklärt, eine Erklärung die in dieser einfachen Form nicht ausreichend ist.

(Schluß folgt.)

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1905.

Von Dr. W. F A H R I O N.

(Schluß von S. 993.)

F e t t o x y d a t i o n , F i r n i s c h e m i e .

Ein in einer Lampe zurückgebliebener Rest R ü b ö l¹⁴) hatte sich im Lauf mehrerer Jahre stark oxydiert. Die Veränderungen bestanden in einer beträchtlichen Erhöhung der Dichte und der Viskosität, in einer Erniedrigung der Jodzahl und des Flammpekts. Dagegen betrug der Gehalt an freien Fettsäuren nur 2,8%. Das oxydierte Öl war in Petroläther schwerer, in Alkohol leichter löslich als frisches Öl. — S h e r m a n n und F a l k¹⁵) haben ihre Untersuchungen über den Einfluß des Luftsauerstoffs auf die analytischen Konstanten fetter Öle fortgesetzt. Sie vertreten die Ansicht, daß analog wie bei der Jodzahlbestimmung 2 Jodatome, bei der atmosphärischen Oxydation 2 OH-Gruppen von jeder Doppelbindung addiert werden. (*Wo soll denn der H herkommen? D. Ref.*) Entsprechend dem Verhältnis OH: J geht einer Erhöhung des spez. Gew. um 0,001 eine Abnahme der Jodzahl um 0,8 parallel. Der Brechungsindex wächst mit dem spez. Gew., aber nicht in gleichem Maße. Wenn ein Öl eine niedrige Jodzahl, ein niedriges spezifisches Brechungsvermögen bei hoher Refraktionszahl und ein hohes spez. Gew. zeigt, so kann man annehmen, daß ein oxydiertes Öl vorliegt. — P r o c t e r und H o l m e s¹⁶) haben interessante Versuche über die Oxydation von Ölen (Trane, Leinöl, Rüböl, Baumwollsamenoil, Olivenöl, Rizinusöl, Olein, Schmalzöl) angestellt, indem sie bei 100° Luft in dieselben einbliesen und von Zeit zu Zeit Proben untersuchten. Der Oxydationsprozeß ist kompliziert. Bei einigen Tranen blieb die Jodzahl mehrere Stunden konstant, während Dichte und Refraktionszahl schon zunahmen. Demnach müßte der O zunächst einfach gelöst oder in anderer Form vom Öl zurückgehalten

⁷⁾ Poggendorffs Ann. **156**, 531 und J. prakt. Chem. [2] **25**, 218.

⁸⁾ Poggendorffs Ann. **10**, 491 u. **14**, 328.

⁹⁾ Poggendorffs Ann. **12**, 153 u. **67**, 411.

¹⁴⁾ Chem. Revue **12**, 220 (1905).

¹⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 605 (1905); vgl. den Bericht für 1903.

¹⁶⁾ J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1287 (1905); nach gütigst eingesandtem Separatabdruck.