

gelitten. Überall regt es sich bei uns im Lande zum eifrigen Schaffen, besonders auf chemischem Gebiete. — Der deutsche Chemiker bleibe im Lande und nähre sich redlich. Es wird ihm nicht an Unterkunft fehlen, wenn er die Augen offen hält und Kenntnisse auf der Hochschule auf breiter Basis gesammelt hat. [A. 179.]

Das Walther Feld - Verfahren.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. am 17./9. 1920.)

Im Jahre 1912 machte Walther Feld¹⁾ ein Verfahren bekannt, das — wie es schien — ein altes Problem der Gasfachleute und Kokereitechniker seiner Lösung zuführte. Er wollte den Schwefelwasserstoffgehalt der beim Verkoken der Kohle auftretenden Gase benutzen, um daraus auf nassem Wege direkt die Schwefelsäure zu gewinnen, die man gebrauchte, um den Ammoniakgehalt desselben Gases in Gestalt von Ammoniumsulfat zu binden. Ein indirektes, zum gleichen Ziel führendes Verfahren war aus der Leuchtgasindustrie längst bekannt; man entzog dem Leuchtgas seinen Schwefelwasserstoff durch aufgelockertes Eisenoxyd, die sogenannte Laminische Masse, röstete nachher das entstandene Schwefeleisen ab und benutzte das entweichende Schwefeldioxyd zur Schwefelsäureherstellung in der Bleikammer. Aber die hierfür geeigneten Apparate, die Reiner der Gasfabriken sind viel zu unförmig und teuer, als daß man sie in den Kokereibetrieb, der mit weitaus größeren Gas-mengen rechnet, übernehmen konnte. Die Kokereien zogen es vielmehr vor, ihren Gasen nur das Ammoniak zu entziehen; der Schwefelwasserstoff aber blieb im Gase und wurde mit ihm verbrannt, wodurch sein Schwefelgehalt für die Volkswirtschaft verloren ging. Und so ist der Zustand noch heute, trotzdem inzwischen der Schwefelpreis gewaltig gestiegen ist; auch heute noch kauft jede Kokerei die Schwefelsäure, welche sie braucht, um das Ammoniak den Kohlegasen zu entziehen, und schickt dagegen eine Unmenge von Schwefeldioxyd mit den Verbrennungsgasen ihrer Gasfeuerungen in die Luft.

Walther Feld schlug vor, den Gasen Ammoniak und Schwefelwasserstoff zugleich zu entziehen durch wässrige Lösungen von Ammoniumtrithionat und -tetrathionat. Dadurch sollten diese Polythionate in Ammoniumthiosulfat übergeführt werden, und dieses wurde dann wieder durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Polythionat zurückverwandelt. Dabei entstand sogar die doppelte Menge des Polythionates, das in den Prozeß eingeführt war. Man konnte daher die neugebildete Polythionathälfte dauernd aus dem Kreislauf entfernen; ihre Lösung wurde durch einfaches Kochen zersetzt in Ammoniumsulfat, Schwefeldioxyd und Schwefel; letzterer wurde verbrannt, und das Schwefeldioxyd in den Prozeß zurückgeführt.

Die Gleichungen, welche den Prozeß darstellen, sind folgende, wobei der Einfachheit wegen ein Gemisch von 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Schwefelwasserstoff zugrunde gelegt, und als Schwefelammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, eingeführt ist:

- 1a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$
Ammoniumtrithionat Ammoniumthiosulfat
- 1b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$
Ammoniumtetrathionat Ammoniumthiosulfat
- 2) $4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6$
Thiosulfat Trithionat Tetrathionat
- 3a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S}$
Trithionat Ammoniumsulfat
- 3b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{S}$
Tetrathionat Ammoniumsulfat
- 4) $4\text{S} + 4\text{O}_2 = 4\text{SO}_2$.

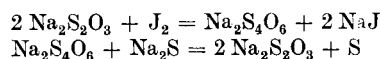
Die Summe ist: $2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 4\text{O}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; das Schwefelammonium des Gases ist also durch den Sauerstoff der Luft zu Ammoniumsulfat oxydiert worden. Man sieht aus Gleichung 2, daß im Verlauf der Reaktionen 1a), 1b) und 2) in der Tat die anfangs vorhandenen Mengen von Tri- und Tetrathionat sich verdoppelt haben, so daß man das Mehr nach 3a) und 3b) zur Zersetzung bringen konnte.

Walther Feld hat die praktische Erprobung seines Verfahrens im Großbetrieb nicht mehr erlebt. Er starb am 15./3. 1914. Zwar hat er auf dem Gaswerk Königsberg nachweisen können, daß man nach seinen Vorschlägen Ammoniumsulfat bekommt; aber die Einrichtungen waren nicht so getroffen, daß man den Gang quantitativ verfolgen konnte und daß ein wirtschaftlicher Erfolg festzustellen war. Bei seinem Tode war eine große Anlage auf der Kokerei Sterkrade der Gutehoffnungshütte in Oberhausen im Bau; als sie fertiggestellt war, befanden wir uns im Kriege, und es stellte sich heraus, daß Feld dabei noch verschiedene unerprobte Neuerungen im Gasbetrieb der Kokerei eingeführt hatte, die sich nicht bewährten.

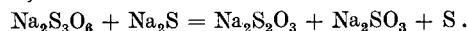
¹⁾ Angew. Chem. 25, 705 [1912].

E] mußten kostspielige Änderungen vorgenommen werden, über die sehr viel Zeit verloren ging, und schließlich traten dringendere Aufgaben an die Leitung der Gutehoffnungshütte heran, die es ihr angezeigt erscheinen ließen, die Versuche abubrechen. So ist bis heute noch keine Möglichkeit gewesen, im Großen festzustellen, ob das Walther Feld - Verfahren geht oder nicht.

Ich war nach dem Tode Felds zusammen mit Lepsius-Berlin, und Markel-London, damit betraut worden, die Einführung des Verfahrens zu betreiben und habe es mir angelegen sein lassen, vor allen Dingen einen Einblick in die einzelnen Reaktionen zu bekommen, die beim ersten Anblick außerordentlich undurchsichtig erschienen. Die Richtigkeit der Gleichungen 1a) und 1b) leuchtet allerdings bald ein; es handelt sich hier um eine einfache Reduktion der Polythionate, die genau der glatten Oxydation des Thiosulfats zu Tetrathionat durch Jod entspricht. Genau so wie bei dieser Oxydation aus zwei Molekülen Thiosulfat je ein Metallatom herausgelöst wird und die Reste zum Tetrathionat zusammentreten, genau so löst Schwefelnatrium das Tetrathionat wieder in seine Hälften auf, wobei Thiosulfat unter Eintritt von Natrium zurückgebildet wird, während der Schwefel sich abscheidet:

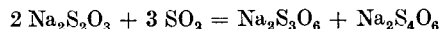


Schwefelammonium verhält sich, wie besondere Versuche lehrten, hier genau wie Schwefelnatrium, und Trithionat zerfällt, wie sich ebenfalls nachweisen ließ, unter dem Einfluß von Schwefelnatrium in Thiosulfat, Sulfat und Schwefel:



Der freie Schwefel schied sich sichtbar ab, löste sich aber in wenigen Sekunden wieder auf; offenbar war dann aus ihm und dem Sulfat ein zweites Molekül Thiosulfat entstanden.

Aber die Reaktion 2, bei der aus 2 Mol. Thiosulfat und 3 Mol. Schwefeldioxyd 1 Mol. Tri- und 1 Mol. Tetrathionat entstehen sollen, trotzte zunächst allen Erklärungsversuchen. Wie sollte man sich den inneren Mechanismus einer solchen Gleichung

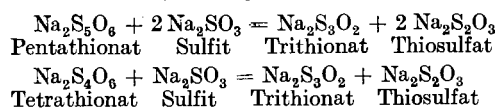


vorstellen? Sie ist rechnerisch natürlich vollkommen richtig; aber in ihren Sinn einzudringen und ein Verständnis dafür zu bekommen, welche Wege die Atome und Molekülgruppen einschlagen, um schließlich zu zwei verschiedenen Polythionaten zusammenzutreten, schien anfangs ganz ausgeschlossen. Dazu kam, daß die Richtigkeit dieser Gleichung zuerst durch Versuche gar nicht bestätigt werden konnte. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in verdünnte Natriumthiosulfatlösung (Ammoniumthiosulfat verhält sich ebenso) trat keineswegs eine schnell verlaufende Reaktion ein; vielmehr verschwand das Schwefeldioxyd sehr träge, und in der Flüssigkeit fand sich außer unzersetztem Thiosulfat und nur geringen Mengen von Polythionat viel Sulfat und Sulfat, die man nach der Feldschen Gleichung nicht zu erwarten hatte. Erwärmte man, um die Reaktion etwas zu beschleunigen, so traten die unerwarteten Substanzen in noch viel größerer Menge auf, und die Polythionate traten vollständig zurück. In der Tat gewann ich zunächst den Eindruck, daß die gedachte Reaktion keineswegs der Feldschen Gleichung entspreche, und war geneigt, die Mißerfolge, die Feld mit seinem Verfahren gehabt hatte, diesem Umstande zuzuschreiben.

Als ich aber zu weit konzentrierteren Lösungen von Thiosulfat überging, als sie Feld empfohlen hatte, wurde das Bild ein anderes; die Reaktion verlief weit schneller und lieferte größere Mengen des Polythionatgemisches. Und als schließlich auf jeden Wasserezusatz verzichtet wurde und das Natriumthiosulfat nur in seinem Krystallwasser gelöst zur Anwendung kam, stellte sich heraus, daß die Feldsche Gleichung glatt befolgt wurde; es entstand beim Einleiten von Schwefeldioxyd schnell halb Tetra- und halb Trithionat. Wenn also die Reaktion in verdünnter Lösung versagt hatte, so lag das offenbar daran, daß sie unter diesen Umständen sehr langsam verläuft und die sehr empfindlichen Polythionate sich inzwischen weiter verändern.

Die Feldsche Gleichung ist also zweifellos richtig; wie aber diese verblüffende Reaktion zustande kommt, das ließ sich erst nach umfangreichem Studium der ganzen Polythionatchemie nachweisen. Denn dabei wurde eine neue Reaktion aufgefunden und eine andere der Vergessenheit entrissen; mit ihrer Hilfe ließ sich dann schließlich die Erklärung geben.

Die neu aufgedeckte Reaktion besteht darin, daß Tetrathionat und Pentathionat alles, was sie an Schwefel mehr besitzen als Trithionat, beim Zusammentreffen mit Sulfat in wässriger Lösung augenblicklich an dieses abgeben, wobei Thiosulfat entsteht:



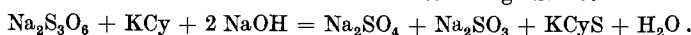
Diese Reaktion ist so scharf und verläuft so schnell, daß sie direkt benutzt werden kann, um titrimetrisch zu bestimmen, was an Poly-

thionaten über Trithionat hinaus in einer Lösung vorliegt. Man braucht nur eine mit Jod titrierte Lösung von Natriumsulfit hinzuzufügen; ein Teil geht dann durch Schwefelaufnahme in Thiosulfat über, das nur den halben Jodtiter des in ihm steckenden Sulfits hat, und aus der Abnahme des Jodtiters ist also direkt die vom Polythionat abgegebene Schwefelmenge zu errechnen.

Nun kommt in Polythionatgemischen Pentathionsäure selten vor. Ihre Abwesenheit läßt sich auch leicht feststellen; denn sie zeigt eine Reaktion, die nur ihr angehört und bei keinem anderen Körper, der in solchen Lösungen vorkommt, beobachtet wird. Sie scheidet nämlich auf Zusatz von Natronlauge augenblicklich Schwefel ab und geht dabei in Tetrathionat über, das sich dann unter dem Einfluß des Alkalis bald weiter verändert. Gibt also die wässrige Lösung eines Polythionatgemisches mit Alkali versetzt keinen Niederschlag, so ist sie frei von Pentathionat; und zeigt ferner eine zugefügte titrierte Lösung von Natriumsulfit eine Abnahme des Jodtiters, so ist diese Abnahme auf Tetrathionat zurückzuführen, dessen Menge durch diese Abnahme des Titers festliegt. So liegt in dieser Reaktion eine einfache Methode, Tetrathionat in Lösungen zu bestimmen, falls kein Penta anwesend ist. Ist es aber anwesend, so bestimmt die Methode die Schwefelmenge, die von beiden zusammen abgegeben wird, wenn sie in Trithionat übergehen.

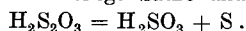
Auf einen Umstand muß man aber bei Anwendung dieses Verfahrens achten; die Lösung darf keine schweflige Säure enthalten. Denn ist diese anwesend, so entsteht aus ihr auf Alkalizusatz Sulfit, und dieses Sulfit kann den Schwefelgehalt etwa vorhandenen Pentathionats zum Trithionat abbauen und aufnehmen. Es kann also bei Lösungen, die freie schweflige Säure enthalten, vorkommen, daß sie mit Natronlauge keine Schwefelfällung zeigen, obwohl sie Pentathionsäure enthalten. In solchen Fällen, die bei der Herstellung von Polythionsäuren nicht selten vorkommen, muß man also den Gehalt an schwefliger Säure vorher entfernen, entweder mit einem Luftstrom oder durch Wegtitrieren mit Jod.

Ich möchte nicht unterlassen, hier einzuschalten, daß das Verhalten des Sulfits gegen Tetrathionate eine Stufe auf der Treppenleiter eines systematischen Abbaus der Pentathionsäure ist. Diese gibt, wie oben gesagt und längst bekannt, mit Alkali und auch mit Alkalicarbonat ein Schwefelatom ab und liefert Tetrathionsäure. Sulfit nehmen ein weiteres Schwefelatom heraus, und es entsteht Trithionsäure. Es wäre sehr interessant, wenn man den Abbau weiter treiben und so zur Dithionsäure gelangen könnte. Das ist aber nicht möglich. Zwar gibt es ein Mittel, Trithionsäure in alkalischer Lösung weiter zu entschweefeln: das Cyankalium, welches dabei in Rhodankalium übergeht. Aber die erwartete sehr beständige Dithionsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, entsteht dabei nicht; der Körper, der bei Entschwefelung der Trithionsäure sich bildet, ist vielmehr äußerst labil und zerfällt sofort in Schwefelsäure und schweflige Säure:



Wir sehen in diesem Verhalten einen weiteren Beweis für die Annahme, daß Dithionsäure nicht zu der Klasse der Polythionsäuren gehört. Zusammen gehören wegen ähnlicher Konstitution Penta-, Tetra- und Trithionsäure. Sie ähneln einander auch in den Eigenschaften, namentlich in der leichten Zersetzlichkeit. Die Dithionsäure aber, die außerordentlich beständig ist und selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nur sehr langsam gespalten wird, setzt nur rein äußerlich die Stufenleiter fort, ist aber in Wirklichkeit von ganz anderem Charakter und auch von eigener Konstitution.

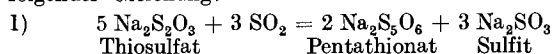
Die zweite Reaktion, die ich zur Erklärung der Feldschen Gleichung heranziehen möchte, ist bekannt, aber ganz in Vergessenheit geraten. Wohl jeder Chemiker weiß, daß nach Ansäuern von Thiosulfatlösungen bald Trübung der Lösung eintritt, indem die freie Thiosulfosäure sich in schweflige Säure und Schwefel spaltet:



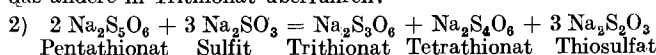
Aber den wenigsten dürfte bekannt sein, daß diese Umsetzung nicht quantitativ vor sich geht; während der Jodtiter der Thiosulfosäure sich bei der gedachten Spaltung verdoppeln sollte, kommt man, auch wenn man noch solange wartet, von 10 auf höchstens 16—17 statt 20. Der Rest der Thiosulfosäure muß also wohl eine andere Umwandlung erleiden, und in der Tat ist es schon vor Jahren nachgewiesen worden, daß beim Ansäuern von Thiosulfatlösungen in kleinen Mengen Polythionate entstehen (G. Chancel und E. Diacon²⁾). Offenbar haben wir es hier mit einer Polymerisierung der Thiosulfosäure zu Pentathionsäure zu tun. Beide entsprechen ja derselben Oxydationsstufe des Schwefels, dem hypothetischen Monooxyd SO , die auch in der Sulfoxylsäure, H_2SO_3 , vertreten ist. Während aber von der Sulfoxylsäure keine Brücke führt zur Thiosulfosäure und zur Pentathionsäure, und es bisher nicht gelang, von den beiden letztgenannten auf einfachem Wege zu der Sulfoxylsäure mit ihren ganz charakteristischen Reduktionswirkungen zu gelangen, ist die verhältnismäßig glatte Überführung der Thiosulfosäure in Pentathionsäure eine Kleinigkeit; man braucht nur, wie Salzer³⁾ zeigte, eine Spur arsenigsauren Kaliums in die Lösung

zu geben, um die Spaltung der Thiosulfosäure in schweflige Säure und Schwefel fast aufzuheben und dafür beinahe die Gesamtmenge zur Pentathionsäure zu polymerisieren. In einem einfachen Vorlesungsversuch läßt sich dieses Verhalten vorführen. Man gießt in einen Kolben 100 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Thiosulfatlösung, fügt 10 ccm $\frac{10}{1}$ -Schwefelsäure hinzu und bemerkt nach wenigen Sekunden die typische Abscheidung von Schwefel. In einen anderen Kolben gibt man ebenfalls 100 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Thiosulfat, sodann 10 ccm einer $\frac{10}{1}$ -igen Kalium- oder Natriumarsenitlösung und wiederum 10 ccm $\frac{10}{1}$ -Schwefelsäure. Die Schwefelabscheidung ist nicht zu bemerken; die Spaltung der Thiosulfosäure in schweflige Säure und Schwefel bleibt also aus, aber die Thiosulfosäure hat sich zur Pentathionsäure polymerisiert, wie man sieht, wenn man nun Natronlauge hinzufügt; es tritt sofort eine dicke Fällung von Schwefel ein.

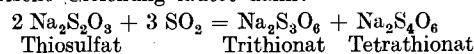
Diese Polymerisation ist nun geeignet, uns eine Erklärung der oben erwähnten Feldschen Gleichung zu liefern, bei der aus 2 Mol. Thiosulfat und 3 Mol. Schwefeldioxyd 1 Mol. Tri- und 1 Mol. Tetrathionat entsteht. Sehen wir von jeder komplizierten Annahme ab und stellen uns vor, daß Schwefeldioxyd hier nur als Säure wirkt und das Thiosulfat zum Pentathionat umlagert, so kommen wir zu folgender Gleichung:



Hier entzieht also das Schwefeldioxyd dem Thiosulfat $\frac{3}{5}$ seines Alkaligehaltes und bildet mit ihm Sulfit; die Thiosulfosäure lagert sich zur Pentathionsäure um. Vorhin haben wir aber gesehen, daß Sulfit und Pentathionat nicht miteinander bestehen können; die entstandenen 3 Sulfitmoleküle werden also dem Pentathionat 3 Atome Schwefel entnehmen, also das eine Mol. in Tetrathionat, das andere in Trithionat überführen:



Das so entstandene Thiosulfat wandert in die Reaktion zurück; die summarische Gleichung lautet dann:



und ist mit der Feldschen Gleichung identisch.

So hätte sich diese auf den ersten Anblick rätselhafte Gleichung auf der Grundlage einer Polymerisierung von Thiosulfosäure zu Pentathionsäure gut aufklären lassen. Freilich läßt sich ein direkter Beweis für die intermediäre Bildung der Pentathionsäure nicht erbringen, weil sie ja in dem Augenblick, wo sie entsteht, auch schon wieder zu Tri- und Tetrathionsäure abgebaut wird. Aber ein indirekter Beweis war doch möglich. Wenn wirklich die ganze Reaktion auf Zwischenbildung von Pentathionsäure beruht, so mußte derselbe Katalysator, der erfahrungsgemäß die Entstehung von Pentathionsäure und Thiosulfosäure fördert, auch hier von Wirkung sein. Der Versuch hat diesen Schluß bestätigt. Eine winzige Menge von Kaliumarsenit zu Natriumthiosulfatlösung gesetzt, bewirkte, daß auf Einleiten von Schwefeldioxyd sofort starke Absorption, wie auch schnelle und glatte Umwandlung in Tri- und Tetragemisch einsetzte. Dieselbe Reaktion, die ohne diesen Zusatz träge und unvollständig verlief, die dann auch schon so viel Zersetzungsprodukte der Polythionsäuren aufwies, daß man in ihre technische Verwendbarkeit den größten Zweifel setzen mußte, dieselbe Reaktion war jetzt handhabungssicher und technisch geeignet geworden.

So hat uns die Salzer'sche Beobachtung aus dem Jahre 1886 nicht nur die Möglichkeit zur wissenschaftlichen Erklärung einer Reaktion gegeben, die vielleicht berufen ist, große technische Bedeutung zu erlangen, sondern sie hat uns zugleich die Möglichkeit geliefert, mit dieser Reaktion umzugehen. Jeder, der nach dem Walther Feld-Verfahren in Zukunft wird arbeiten wollen, wird den Reaktionslösungen eine Kleinigkeit Natrium- oder Kaliumarsenit zusetzen und erst dann wird er den Prozeß wirklich handhaben können.

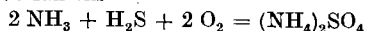
Es sei bemerkt, daß ich keinen anderen Katalysator von ähnlicher Wirkung habe auffinden können. Nur Arsenate wirken ebenso; es liegt aber die Annahme nahe, daß sie beim Zusammentreffen mit schwefliger Säure zuerst in Arsenite übergehen.

Mit der Auffindung dieses Katalysators ist zwar die Hauptschwierigkeit des Walther Feld-Verfahrens, die Langsamkeit und Unvollständigkeit der Regeneration der Polythionate, aus der Welt geschafft. Man würde aber irren, wenn man annehmen wollte, daß nun seiner Einführung nichts mehr im Wege stünde. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß bei den vorstehenden Darlegungen stets die Annahme gemacht wurde, daß auf 2 Mol. Ammoniak im Kokereigas 1 Mol. Schwefelwasserstoff komme. Das trifft aber auch angenähert keineswegs immer zu; es gibt vielmehr viele Kokereigase, die im Verhältnis mehr Ammoniak enthalten. Dieses Mehr wird natürlich von den Polythionatlösungen auch aufgenommen; denn Ammoniak löst sich ja leicht in Wasser und wässrigen Lösungen auf. Es wirkt dann in kurzer Zeit chemisch auf Tri- und Tetrathionat ein, auf ersteres etwas langsamer, auf letzteres schnell und wandelt diese nach Gleichungen, auf die ich hier nicht näher eingehen will, in Thio-

²⁾ J. pr. Chem. 90, 55 [1863].

³⁾ Chem. Ber. 19, 1696 [1886].

sulfat um. Aber ein Blick auf die summarische Gleichung des Walther Feld-Verfahrens



lehrt, daß an irgend einer Stelle das Manko an Schwefel, wenn in den Gasen mehr als 2 Ammoniak auf 1 Schwefelwasserstoff kommt, ersetzt werden muß. Entweder man muß Schwefelwasserstoff fremder Herkunft in den Prozeß einführen, oder, was die Regel sein wird, man stellt sich aus zugekauftem Schwefel oder Schwefelkies schweflige Säure her und bringt diese hinzu. Die Schwierigkeit besteht nur darin, diese Schwefelmenge genau zu dosieren, damit man nicht etwa einen Überschuß in das Verfahren hinein bekommt, der nutzlos wäre und verloren ginge.

Noch schlimmer ist es aber, wenn in den Gasen auf 2 Mol. Ammoniak mehr als 1 Mol. Schwefelwasserstoff enthalten ist. Denn in diesem Falle nimmt die Polythionatlösung alles Mehr nur sehr langsam auf. Während Schwefelammonium oder das seiner Zusammensetzung entsprechende Gemisch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff sehr schnell mit Polythionat reagiert, wirkt freier Schwefelwasserstoff nur sehr träge, so daß die sonst zur Bewältigung des Schwefelammoniums ausreichenden Absorptionsapparate hier nicht entfernt genügen. Man bekommt schließlich nach Gleichungen, die die Walther Feld⁴⁾ entwickelt, freien Schwefel und Thiosulfat, und man könnte aus einem Teil dieses Schwefels Schwefeldioxyd erzeugen und mit seiner Hilfe das Thiosulfat in Polythionat rückverwandeln, womit der Kreislauf geschlossen wäre. Das Endergebnis wäre eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel mit Hilfe von Luftsauerstoff.

Es scheint mir aber sehr zweifelhaft, ob dieser Reaktionsverlauf angesichts der langsamen Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Tetrathionat und noch mehr auf Trithionat sich wirklich wird durchführen lassen. Das ist um so bedauerlicher, als die meisten Kohlegase gerade einen Schwefelwasserstoffüberschuß aufweisen, namentlich wenn man sie gekühlt hat, wo sie mit dem Wasser, das stets in ihnen enthalten ist, rund die Hälfte ihres Ammoniakgehaltes zusammen mit einem kleinen Teil des Schwefelwasserstoffes niedergeschlagen haben, während die andere Hälfte des Ammoniaks mit der Hauptmenge des Schwefelwasserstoffes im gekühlten Gasstrom weiter geht und nun dem Walther Feld-Verfahren unterworfen werden soll. Meines Erachtens wird hier nichts anderes übrig bleiben, als dem gekühlten Gasstrom so viel Ammoniakgas hinzuzufügen, daß sein Verhältnis zum Schwefelwasserstoff wieder 2:1 wird. Dieses Ammoniak müßte man dem beim Kühlen des Gasstroms niedergefallenen Gaswasser entnehmen, oder aber man müßte, wenn dies nicht ausreicht, Ammoniak hinzukaufen.

Man sieht also, daß zur glatten Durchführung des Walther Feld-Verfahrens das Innehalten des Verhältnisses $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{S} = 2:1$ notwendig ist, und daß man jeden Mangel an einen oder anderen durch Bezug von Ammoniak oder Schwefel oder Schwefelkies ausgleichen muß. Das Schlimmste ist nun aber, daß der Gasstrom nicht einmal von konstanter Zusammensetzung ist und daß sich in ihm das Verhältnis von NH_3 zu H_2S vom Beginn der Vergasung an bis zum Ende stetig ändert. Nun sollte freilich in einer Kokerei mit einer größeren Anzahl von Öfen, die in regelmäßigen Zeitabschnitten gezogen und frisch beschickt werden, sich jede Ungleichmäßigkeit in der Zusammensetzung des Gasstromes vermeiden lassen, indem jeweils in den einzelnen Ofenkammern alle Vergasungsstadien vertreten sein müßten. Aber diese Erwartung besteht nur in der Theorie. In Wirklichkeit werden eben im Kokereibetrieb die Kammern nicht in gleichen Zeitabschnitten gezogen, weil jeden Augenblick Umstände eintreten, die dazu zwingen, einzelne Kammern länger oder kürzer als normal ausstehen zu lassen. Tritt z. B. eine Stockung im Koksversand ein, so entleert man stundenlang nicht eine einzige Kammer, um dann plötzlich, wenn man wieder Koks abführen kann, gleich eine ganze Anzahl nacheinander zu entleeren und frisch zu beschicken. Ähnlich ist es, wenn die Kohlenzufuhr einige Stunden ausbleibt; aber auch der Schichtwechsel der Arbeiterschaft hat nicht selten im Gefolge, daß in der Nacht z. B. schnell eine ganze Reihe von Kammern besorgt wird, worauf dann die Belegschaft einige Stunden schlummert.

Solche zeitweiligen Änderungen in der Gaszusammensetzung, denen sich dann noch solche in der Stärke des Gasstromes anschließen, können den Chemismus des Walther Feld-Verfahrens gewaltig stören. In gewissem Grade kann man die Folgen von zeitlichen Schwankungen dadurch bessern, daß man möglichst große Mengen von Polythionatlauge vorrätig hält und so für ein Reservoir an Ammoniak und Schwefel sorgt, das einem plötzlichen Andrang oder Mangel gewachsen ist. Aber jede Reserve geht schließlich zu Ende; und so ist ein dauernder störungsfreier Betrieb nur denkbar, wenn eine regelmäßige chemische Kontrolle des Gasstromes in bezug auf Menge und Gehalt an Ammoniak und Schwefelwasserstoff und der Thionatlaugen auf ihre Zusammensetzung stattfindet. Aber es ist sogar ferner nötig, daß der Kokereibetrieb selbst so geführt wird, daß der Gasstrom keine erheblichen Schwankungen erleidet, und das wird wohl nur so durchzusetzen sein, daß er nicht

dem Hüttenmann unterstellt wird, der nur die eine Sorge hat, viel und guten Koks zu erzeugen, sondern dem Chemiker, der den Nebenprodukten die nötige Aufmerksamkeit widmet.

Trotz alledem zweifle ich nicht daran, daß das Walther Feld-Verfahren sich schließlich Eingang verschaffen wird; denn die Frage der Ausnutzung des Schwefelgehaltes der Kokereigase wird täglich dringender. Und wenn das Vorstehende dazu beitragen wird, seine Einführung zu erleichtern, so wird das der beste Lohn sein für die recht mühevollen und langwierigen Arbeiten, die nötig waren, um tiefer in seinen chemischen Charakter einzudringen. [A. 187.]

Die Bestimmung der Konzentration wässriger und alkoholischer Lösungen mittels des Eintauchrefraktometers.

Von Hofrat Dr. B. WAGNER, Sondershausen.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)

(Eingeg. am 13./9. 1920.)

Meine Herren!

Seitens der Geschäftsführung unseres Vereins wurde ich anfangs Juli gebeten, bei der diesjährigen Hauptversammlung einen Vortrag über: „Die Bestimmung der Konzentration wässriger und alkoholischer Lösungen mittels des Eintauchrefraktometers“ zu übernehmen. Nachdem ich bereits seit 20 Jahren mit dem Refraktometer arbeite, bin ich der Aufforderung gern nachgekommen.

Stets hat der Satz: „Zeit ist Geld!“ auch für alle Zweige der analytischen und angewandten Chemie große Bedeutung gehabt; um so mehr heute, unter dem Druck der bestehenden Verhältnisse.

Neben ihren beruflichen Hauptarbeiten suchen sowohl der Ingenieur, wie der Chemiker und der Physiker, Maschinen, Verfahren und Instrumente zu ersinnen, wodurch Menschenkräfte ausgeschaltet, also schneller und billiger Fertigprodukte geschaffen werden können.

Aber auch für die wissenschaftlichen Fabrik- und Handelslaboratorien gilt dieser Satz. Leider wird jedoch das Prinzip hier noch lange nicht durchschlagend genug befolgt. Man ist zu konservativ und kann sich nur schwer von altbewährten, scheinbar allein sicheren, wenn auch viel Zeit beanspruchenden Arbeitsmethoden trennen. Es muß angestrebt werden, Schnellmethoden, die sich mittels geeigneter Instrumente exakt und genau — ja oft genauer, als durch die bisher üblichen, umständlichen Methoden — ermöglichen lassen, auszuarbeiten.

Wie soeben Herr Professor Dr. Roth vorgetragen hat, sind die Refraktometer als solche instrumentale Hilfsmittel anzusehen.

Bereits im Jahre 1907 habe ich in Dresden auf der 79. Naturforscherversammlung und in Goslar auf der 12. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker die wissenschaftlichen Anwendungsmöglichkeiten des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers besprochen. Das Instrument hat sich nicht nur bei uns, sondern auch im Auslande viele Freunde erworben.

In den folgenden Jahren sind von verschiedenen Stellen weitere Bestimmungsmöglichkeiten ausgearbeitet worden.

Trotzdem hat meines Erachtens das Instrument noch nicht die verdiente allgemeine Einführung in das Laboratorium gefunden.

Das Eintauchrefraktometer selbst ist Ihnen wohl allen aus früheren Vorträgen und Veröffentlichungen, besonders aber durch die soeben gehörten Ausführungen des Herrn Professor Roth, bekannt, so daß ich auf dessen nähere Beschreibung verzichten kann. Nur einige praktische Winke möchte ich geben, deren Beobachtung und Einhaltung erst ein exaktes Arbeiten ermöglichen.

Von größter Bedeutung ist die Ablesungstemperatur.

Man hüte sich, allzu schnell mit dem Refraktometrieren der einzelnen Lösungen zu verfahren. Von den Bechergläschen wird stets eins mit destilliertem Wasser, die übrigen mit den zu untersuchenden Lösungen beschickt und in das Schirmgestell des Temperierbades, das genau auf 17,5° eingestellt ist, eingehängt. Das Refraktometer taucht man zunächst in das destillierte Wasser. Liest man hier nach 2–3 Minuten den Skalenteil „15“ ab, so ist man sicher, daß die Lösungen und das Prisma die vorgeschriebene Temperatur von 17,5° angenommen haben. Trotzdem prüfe man stets noch etliche Lösungen mit den speziell dafür konstruierten Stifftthermometern, die gleichzeitig als Rührer dienen. Das Refraktometer muß mindestens 2 Minuten in die zu untersuchende Flüssigkeit eintauchen, ehe man die Ablesung vornimmt. Eine unscharfe, zuweilen verschleierte Linie oder eine Doppellinie deuten stets auf Temperaturverschiedenheiten zwischen Lösung und Glasprisma hin. Der so angenommene Skalenteil würde daher ungenaue Resultate geben. Das Abspülen des Prismas muß mit temperiertem Wasser, das Abtrocknen schnell und mit leichter Hand geschehen, damit sich die Temperatur des Prismas nicht allzu weit von 17,5° entfernt.

Bei Einhaltung dieser Punkte ist ein falsches Ablesen beim Refraktometrieren ausgeschlossen. Trotz dieser scheinbar zeit-

⁴⁾ Angew. Chem. 25 711 [1912].