industrie. Kurz es kommen mehrere Industrien in Betracht, von denen jede das für die andern passende Mittel als unbrauchbar bezeichnet.

Infolgedessen haben wir als Denaturierungsmittel im Gebrauch: Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniak, Seifenpulver usw., immer in dem Verhältnis, daß den erwähnten Anforderungen genügt wird. Stellt sich also z. B. die Frage, welches Salz in einem neuen Betriebe zu benutzen ist, so handelt es sich eigentlich darum, welcher von den zulässigen denaturierenden Zusätzen in diesem Betriebe am wenigsten stört. Das Chlornatrium, welches man im industriellen Betriebe benutzt, ist denaturiertes Steinsalz. Aber womit das Steinsalz denaturiert ist, muß man immer noch besonders berücksichtigen.

Schwefel und Schwefelverbindungen.

Um aus Chlornatrium Chlor sowie die Chlorverbindungen und die Natriumverbindungen, die in großer Menge zu den verschiedensten Zwecken gebraucht werden, herzustellen, bedient man sich vieler Mittel. In erster Linie aber dienen die Säuren des Schwefels, schweflige Säure und Schwefelsäure. Da diese Verbindungen sowohl als Anhydride wie als Hydrate benutzt werden, so bildet ihre Beschaffung ein großes und wichtiges Kapitel.

Um aber die Darstellung der Säuren des Schwefels richtig zu verstehen, muß man den Schwefel selbst kennen; wir finden also gleich Veranlassung, zu den einwertigen Elementen bzw. ihren Verbindungen ein zweiwertiges Element und dessen Verbindungen hinzuzunehmen. Es geschieht in der programmmäßigen Weise, so daß wir beginnen mit den

Eigenschaften des Schwefels, welche für die Sache wesentlich sind. Der Schwefel ist ein in zweierlei Formen, in Rhomben-Oktaedern oder in schiefen, rhombischen Säulen kristallisierendes Element, in gewissen Lösungsmitteln mit seiner gelben Farbe löslich. Unter diesen Lösungsmitteln ist jedoch das Wasser nicht zu nennen, vielmehr nur solche, deren Anwendung nicht überall und unter allen Umständen zu machen ist.

Besonders geeignet ist eine leicht siedende und leicht entzündliche Flüssigkeit der Formel CS_2, der Schwefelkohlenstoff. Dieser löst den Schwefel in folgendem Maße:

100 Teile CS_2 lösen bei 22° 46 Teile S.
100 „ „ „ „ 47° (Siedepunkt) 146,21 Teile S,

also bis zum $1^1/_2$ fachen seines Gewichts.

Vergleicht man damit ein sonst viel benutztes Lösungsmittel, den Alkohol, so sieht man den Unterschied, denn

100 Teile C_2H_6O (Alkohol) lösen bei 15° 0,12 Teile S,
100 „ „ „ „ „ 78° 0,42 „ S.

Gering ist das Lösungsvermögen von Äther und Benzol. Obwohl gewisse schwere Teeröle sowie auch Anilin mehr lösen, behält der Schwefelkohlenstoff seinen Vorzug. Er wird daher bei Arbeiten in kleinem Maßstabe immer benutzt, wenn Schwefel zu lösen oder zu entfernen ist.

Aber auch hier steht die Sache anders, wenn es sich um Fabrikbetrieb handelt. Erstens ist die erwähnte Eigenschaft, bei niedrigem Siedepunkte leicht entzündlich zu sein, im großen nicht gleichgültig, besonders nicht, wenn sie zur Bildung explosiver Gemenge mit der Luft führt, wie es hier der Fall ist. Ferner ist der Schwefelkohlenstoff physiologisch nicht ohne Einfluß; seine Dämpfe wirken auf die Arbeiter ein. So kommt es, daß man Lösungsmittel für Schwefel im großen nur selten und dann mit besonderen, ganz geschlossenen Apparaten verwendet. So gründet sich die Gewinnung von Schwefel im ganzen mehr auf seine Schmelzbarkeit und Destillierbarkeit als auf die Löslichkeit.

Zur richtigen Beurteilung der Erscheinungen beim Schmelzen und Destillieren gehört folgendes: Schwefel schmilzt bei 114,5° vollkommen. Er wird dick und zäh bei 250—260°. Dieser Zustand läßt sich sogar längere Zeit erhalten, wenn man den auf 230° erhitzten Schwefel plötzlich abkühlt, z. B. durch Eingießen in Wasser. Dann bleibt der Schwefel weich und plastisch, so daß man Abdrücke von Formen daraus machen kann, die erst nach einigen Tagen die gewöhnliche Härte erlangen.

Im übrigen folgt beim Erhitzen die Sublimation bei 260—440°, die Destillation bei 448°. Das Verhalten ist also durchaus nicht einfach; man kommt leicht in Unbequemlichkeiten, wenn die Temperaturen an einem großen Ofen nicht richtig eingehalten werden. Wenn die Luft Zutritt hat, wird der Schwefel bei 260° entzündet. Er liefert unter gewöhnlichen Umständen Schwefeldioxyd, unter besonderen Verhältnissen aber auch Schwefeltrioxyd, also: SO_2 und SO_3 als Verbrennungsprodukte.

Vorkommen. Der Schwefel ist hauptsächlich durch vulkanische Tätigkeit entstanden. Wo wir solche Tätigkeit noch heute beobachten, sehen wir meistens auch Schwefel entstehen. Er kommt dabei in kleineren Stücken ganz rein vor, als Seltenheit. Die großen Ab-

lagerungen von Schwefel, auf welche sich die regelmäßige Gewinnung des Schwefels gründet, sind aber nicht rein. Bei diesen Ablagerungen kommen, wie gewöhnlich, die Beimengungen in Betracht, und als solche sind für den Schwefel charakteristisch 1. Sulfate, d. h. schwefelsaure Salze, namentlich von Calcium und Strontium. Diese, gewöhnlich als Gips und Cölestin bezeichnet, sind meist kristallinisch; 2. Ton von verschiedener Färbung und andere amorphe Beimengungen, die das Ganze matt oder dunkel erscheinen lassen. Diese Beimengungen sind meistens so stark, daß getrennt werden muß.. Also handelt es sich um Verarbeitung dieser Erze auf Schwefel. Dabei kommt folgendes in Betracht:

Kleinere Ablagerungen gibt es bei uns in Schlesien, ferner bei Krakau in Österreich usw. Als große sind wesentlich diejenigen in Sizilien, Italien, Island, Nevada, Louisiana und Mexiko zu nennen. Alle Ablagerungen stehen im Zusammenhange mit vulkanischer Tätigkeit; sie bilden sich an manchen Orten noch heute und erklären sich aus folgenden zwei Vorgängen, die zugleich für die Gewinnung von Schwefel aus anderen Quellen wichtig sind, also die Vorbilder für industrielle Betriebe wurden.

Im Innern der Erde sind Schwefelmetalle sehr verbreitet, d. h. Verbindungen, welche Schwefel und ein oder zwei Metalle enthalten; darunter gibt es solche, die auf ein Atom Metall zwei Atome Schwefel enthalten, z. B. Zweifach-Schwefeleisen. Die letzteren zerfallen unter dem Einflusse der Hitze in der Weise, daß ein Atom Schwefel abgegeben wird:

$$FeS_2 = FeS + S.$$

Das Zweifach-Schwefeleisen heißt gewöhnlich Schwefelkies; es wird noch oft genannt werden, weil es die Muttersubstanz des Schwefels, auch im industriellen Betriebe ist.

Was zunächst diesen Vorgang in der Natur betrifft, so verdampft der durch die Hitze ausgetriebene Schwefel und verdichtet sich wieder in den kälteren Erdschichten, die über dem Schwefelkies liegen, sofern er nicht dampfförmig bis an die Oberfläche gelangt. Durch die Verdichtung entstehen Ablagerungen, deren Größe und Beschaffenheit von der Zeit und den Umständen abhängig ist. Das zurückbleibende Einfach-Schwefeleisen ist porös wie ein Schwamm, saugt Wasser ein und wird dadurch verändert, wieder unter dem Einflusse der Wärme, so daß schließlich der ganze Schwefelgehalt des Rohstoffs frei wird; der zweite Vorgang ist:

$$\underset{\text{Einfach-Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydul}}{FeO} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

Das findet in den als „Solfataren“ und „Fumarolen“ bezeichneten Ausströmungen statt, welche nach Messungen von R. Bunsen auf Island, beispielsweise bei Krisuvic in 24 Stunden 223 Kilogramm Schwefelwasserstoff entsprechend 200 Kilogramm Schwefel, geben.

Aus dem Schwefelwasserstoff wird durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft von neuem Schwefel abgeschieden, und zwar auf zweierlei Art, je nachdem wenig oder viel Sauerstoff zur Einwirkung kommt. Wirkt auf den Schwefelwasserstoff wenig Sauerstoff ein, so kann gleich der Erfolg eintreten, daß sich Wasser bildet und Schwefel frei wird; bei Einwirkung von viel Sauerstoff (1) ist der Verlauf ein anderer (2a und 2b).

$$1)\quad \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

$$2a)\quad \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2}$$

$$2b)\quad \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2\,H_2S} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Schwefel.}}{3\,S}$$

So haben sich Schwefellager gebildet, so bilden sie sich noch heute. Dieselben Vorgänge kommen, wie wir später sehen werden, auch in anderem Zusammenhange vor.

Von den genannten Lagern haben für Europa wesentlich die von Italien und Sizilien Bedeutung. Ist schon auf dem Kontinent das Vorkommen bei Rom, bei Volterra usw. bedeutend, so ist Sizilien gewissermaßen das Vaterland des Schwefels. Dort geht die Ablagerung durch die ganze geographische Breite der Insel, umfaßt drei Längengrade und hat eine Mächtigkeit von 3 bis 30 Meter, oft erst 150 Meter tief anfangend. Die Beschaffenheit der Schwefelerze ist natürlich ungleich. Man findet nicht weit von der Stadt Girgenti, in den „comitine solfare“, kristallinische, große Stücke, die bis 90 % Schwefel haben, verarbeitet aber auch solche, die viel geringer sind und zwar schon viele mit 20—25 % Schwefel. Ihren vulkanischen Ursprung beweist der hoch über die Insel emporragende, noch heute tätige, man kann sagen gewalttätige, ganze Städte, wie Messina, bedrohende Ätna.

Die Darstellung des reinen, überhaupt des brauchbaren Schwefels knüpft zwar zunächst, aber nicht ausschließlich, an die bezeichneten Vorkommen, also in Europa an das sizilianische, an. Daß andere Darstellungsarten daneben bestehen können, wird begreiflich, wenn man erfährt, daß es an den Orten des natürlichen Vorkommens so gut wie gar kein Brennmaterial gibt. Dieser Mangel gestattet natürlich nur unvollkommenen Betrieb, und das trifft auf Sizilien so vollständig zu, daß man alle Zeichnungen und Bilder, auf denen die Sache anders

dargestellt wird, als unrichtig anzusehen hat. Daß in Sizilien ein großer Betrieb, und zwar ein Schmelzbetrieb, überhaupt möglich ist ohne Brennmaterial, erklärt sich dadurch, daß schwefelreiche Gesteine selbst brennen und die dadurch entstehende Wärme genügt, um andere Mengen von Schwefel auszuschmelzen, was bereits bei 114,5° stattfindet.

Die einfachste, in Sizilien zuerst eingeführte Einrichtung ist daher die eines Ofens, „Calcarone" genannt, der unseren Kohlenmeilern entspricht, aber unten eine geneigte Sohle und Vorrichtung zum Ablassen des geschmolzenen Schwefels hat. Der letztere wird in Formen von viereckiger Gestalt aufgenommen und erstarrt darin zu entsprechenden Blöcken.

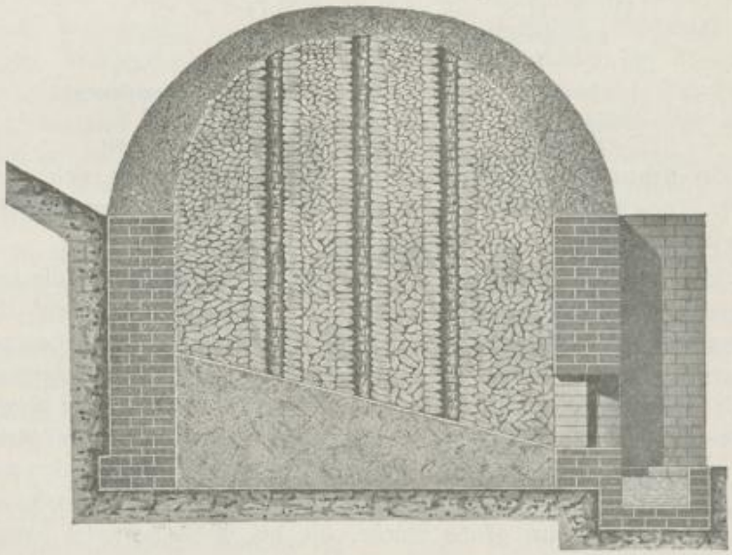

Fig. 6. Calcarone.

Die Figur 6 stellt einen solchen Ofen dar.

Natürlich geht bei diesem Betriebe Schwefeldioxyd, das Verbrennungsprodukt des Schwefels, ebenso reichlich in die Luft wie bei uns Kohlensäure, wenn man in Meilern Holz verkohlt. Schwefeldioxyd aber ist dem Baumwuchs sehr schädlich; von Brennholz ist daher in diesen Gegenden schon lange keine Rede mehr.

Außer den Bäumen werden auch die Saaten durch Schwefeldioxyd geschädigt, namentlich so lange sie grün und unreif sind. Dies hat schließlich zu einer Verbesserung geführt. Man hat den erwähnten Öfen zunächst nur den Betrieb gestattet, wenn die Saaten reif sind, und sie schließlich ganz verboten.

Infolgedessen sind jetzt Öfen, die nicht so viel Schwefeldioxyd in die Luft senden, sogenannte „Fornelli", die ich im Jahre 1891 zuerst dort sah, allgemein eingeführt.

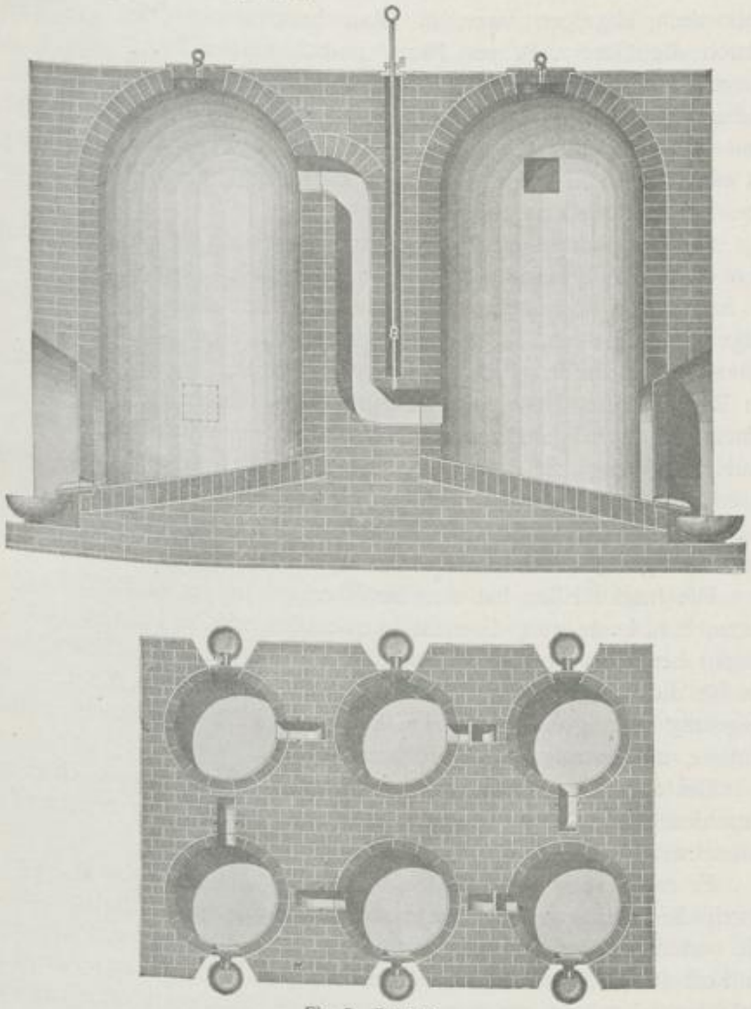

Fig. 7. Fornelli.

Sie werden wenigstens mit Kohlen angeheizt. Dann allerdings zündet man auch darin die Schwefelerze an.

Die Fornelli (Fig. 7) sind zusammengestellte Öfen, von denen jeder seine heißen Gase an den anderen abgibt. Infolgedessen spart man Wärme und verbreitet lange nicht so viel Schwefeldioxyd in die Luft, obwohl

auch hier das Erz als solches brennt. Z. B. hat man sechs Ofen, die alle durch Kanäle miteinander verbunden sind, so daß die Gase aus dem einen Ofen in den anderen ziehen können. Diese Kanäle können aber auch abgesperrt werden. Man betreibt vier Öfen gleichzeitig. Durch die Gase z. B. von Nr. 1 und 2 werden Nr. 3 und 4 stark vorgewärmt. Dann sperrt man Nr. 1 und 2 ab, um den Schwefel zu ziehen; Nr. 3 und 4 werden angezündet, nachdem man sie mit Nr. 5 und 6 verbunden hat. Wenn der Schwefel von Nr. 1 und 2 gezogen ist und diese neu beschickt sind, tritt die Reihenfolge 5, 6, 1, 2 ein usw., also kontinuierlicher Betrieb.

Die Form dieses ununterbrochenen Betriebes ist ganz verschieden von der bei Chlornatrium beschriebenen und dies ist immer verschieden, je nach den Umständen. Aber das Wesen ist dasselbe und die Vorzüge sind dieselben. Weil man nicht jedesmal unterbricht, wenn eine Charge abgeschmolzen ist, sondern weiter arbeitet, spart man bedeutend an Wärme. Das ist immer wesentlich. In diesem Falle kommt aber hinzu, daß die Art der Erzeugung von Wärme eine erhebliche Schädigung und Belästigung zur Folge hat. Es vermindert sich also durch den ununterbrochenen Betrieb auch der Übelstand.

Immerhin bleibt dieser Übelstand, d. h. die Schädigung der Vegetation, so groß, daß wir uns nicht dabei beruhigen könnten.

Die Insel Sizilien hat eine Bevölkerung, in der es 72 % Analphabeten, d. h. Leute gibt, die nicht lesen und schreiben können. Infolgedessen herrschen überhaupt Zustände, die wir für unleidlich erklären. Es ist dies also der erste Hinweis darauf, daß solche Betriebe eine Regelung verlangen, auf die ich in anderem Zusammenhange zurückkomme, um zu zeigen, wie sie bewirkt wird.

Das an solchen Öfen ausgeschmolzene Produkt ist natürlich ebenso verschieden wie die verwendeten Erze und niemals ganz rein, sondern Rohschwefel.

Er enthält 88—96 % Schwefel, daneben kohlige Produkte, welche durch die Erhitzung der Erze entstanden sind, und erdige Bestandteile, die von dem Gasstrom mitgerissen wurden. Diese Verunreinigungen sind oft durch die graue Farbe äußerlich erkennbar; aber auch, wenn der Rohschwefel gelb ist, meistens so, daß eine Raffination erforderlich wird.

Wir haben hier also den Fall, daß es unmöglich ist, in einem einzelnen Betriebe das für die meisten Zwecke erforderliche Ergebnis zu erreichen und sehen besonders deutlich, welche Umstände die weitere Reinigung macht. Sie erfordert nämlich Versendung des Rohprodukts und weitere Arbeit an Orten, wo Brennmaterial nicht so gespart wird. Die Verunreinigungen sind durch die Raffination zu ent-

fernen, was ohne Brennstoff und ohne bessere Apparate nicht zu bewirken ist.

Also schließt sich ein zweiter Betrieb an, der in beschränktem Umfange in den Hafenstädten von Sizilien, z. B. in Catania, besonders aber in Marseille stattfindet und überall da, wo sizilianischer Rohschwefel zur See hinkommt, einzurichten ist (jetzt z. B. in Harburg).

Die Raffination beruht auf Sublimation und Destillation. Man schmilzt den Schwefel z. B. in Kesseln von zylindrischer Form, so daß die Verunreinigungen, welche in der geschmolzenen Masse leicht zu Boden sinken, zurückbleiben, und führt den geschmolzenen Schwefel in Retorten, d. h. lange, im Feuer liegende Zylinder aus Gußeisen, ein. Diese stehen mit gemauerten Kammern in Verbindung, welche als Vorlage dienen.

Es hängt dann von der Temperatur ab, ob man Sublimat oder Destillat erhält. Das erstere führt im großen Verkehr den Namen „Schwefelblumen"; das zweite ist Block- oder Stangenschwefel.

Um nur Sublimat zu erhalten, darf man die Temperatur in der Kammer nicht 114° erreichen lassen, weil sonst der dort angesammelte Schwefel schmilzt. Man arbeitet also bei mäßiger Hitze, so daß nur Sublimation stattfindet, und verfährt langsam; in je 24 Stunden finden nur zwei Destillationen statt, bei deren jeder die Retorte mit etwa 150 kg beschickt wird. Die Schwefelblumen sind infolgedessen verhältnismäßig teuer; sie enthalten außerdem immer geringe Mengen von Verbrennungsprodukten, schweflige Säure und Schwefelsäure. Doch sind sie wegen ihrer feinen Form für gewisse Zwecke vorzuziehen; auch kann man durch Waschen mit Wasser die Säuren entfernen.

Viel größer ist der auf Stangenschwefel gerichtete Betrieb. Dabei arbeitet man mit demselben Apparat, aber rascher, so daß in 24 Stunden die Retorte sechsmal beschickt und die Temperatur erheblich über 114° gebracht wird; der sublimierte Schwefel schmilzt alsdann sofort und fließt nieder.

Dabei findet kein Einschluß von Verbrennungsprodukten statt, weil diese dampfförmig sind. Die geschmolzene Masse wird von Zeit zu Zeit abgelassen und in Formen gefüllt, in denen sie erstarrt. Beim Erkalten zieht sich die Masse stark zusammen, so daß die Blöcke sehr brüchig werden und man deshalb oft wieder in andere Formen umgießen muß.

Das Ganze wird durch die Figur 8 erklärt.

Der, wie gezeigt, wenig entwickelte Zustand der Rohschwefelgewinnung an den Orten des natürlichen Vorkommens läßt es begreiflich erscheinen, daß daneben andere Verfahren der Schwefelgewinnung, wenn auch nur in beschränktem Umfange, bestehen können.

Im Zusammenhange mit anderen Betrieben gewinnt man Schwefel erstens aus Schwefelmetallen, zweitens aus Nebenprodukten oder Rückständen von Leuchtgas, von Soda usw. Beispiele dafür sind folgende:

1. Aus Schwefelmetallen gewinnt man Schwefel nach früher angeführter Gleichung, wenn das zurückbleibende Produkt als solches Verwertung findet, also z. B. wenn das Einfachschwefeleisen für die Gewinnung von Eisenvitriol gebraucht wird. Solcher Rohschwefel hat dann wieder andere Verunreinigungen, wie der sizilianische. Schwefelmetalle enthalten meist Arsenverbindungen; infolgedessen enthält solcher Rohschwefel häufig Arsen, auch wohl Thalliumverbindungen usw.

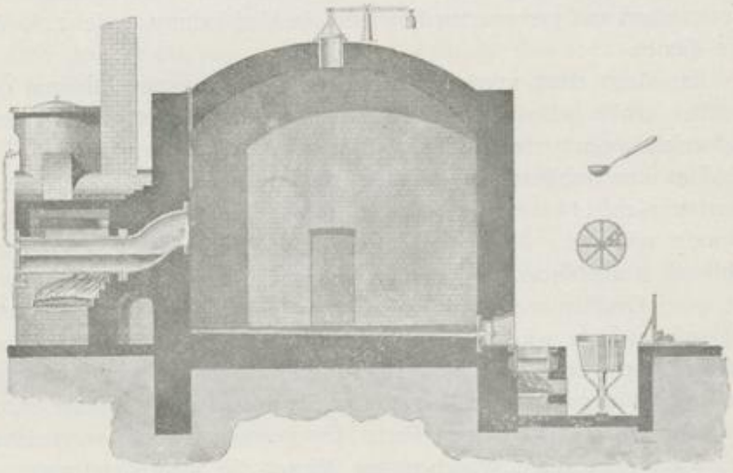

Fig. 8. Schwefelsublimation und Destillation.

2. Schwefel wird aus einem Nebenprodukt, welches bei der Reinigung des rohen Leuchtgases entsteht, erhalten. Die Steinkohlen, welche das Leuchtgas liefern, enthalten meistens etwas Schwefelkies. Dieser wird bei der trockenen Destillation so zersetzt, daß Schwefelverbindungen das rohe Leuchtgas stark verunreinigen und daraus entfernt werden müssen. In der sogenannten Reinigungsmasse der Gasfabriken, die wesentlich aus Eisenoxyd besteht, sammelt sich deshalb der Schwefel bis zu 40 % an. Diesen kann man mittelst Schwefelkohlenstoff lösen und erhält freilich zuerst ein schwarzes Produkt, weil die Masse viel teerige Stoffe enthält, die ebenfalls in Lösung gehen.

Das Extraktionsverfahren mit Schwefelkohlenstoff findet im Ganzen selten Anwendung, weil es umständliche Apparatur verlangt. Andererseits haben aber diese Apparate ihr Interesse, zunächst, weil sie das

Austreten von Dämpfen, welche explosive Gemenge mit der Luft bilden und die Gesundheit der Arbeiter schädigen, verhindern.

Dazu braucht man ein System zusammenhängender Apparate, und zwar hat man gewöhnlich vier, von denen immer drei im Betriebe der Extraktion sind, während einer, bald Nr. 1, Nr. 2 usw., von dem völlig extrahierten Rohstoff befreit und von neuem beschickt wird.

Alle vier sind gleichmäßig hergerichtet, mit Siebeinsätzen versehen, auf welchen die Masse lagert, und durch Rohrleitungen verbunden, so daß der Schwefelkohlenstoff langsam durch die Apparate gedrückt wird und als gesättigte Lösung den letzten verläßt. Das Verfahren zeigt folgenden Verlauf: Man beginnt z. B. mit den Apparaten Nr. 2, 3 und 4. Der Schwefelkohlenstoff tritt aus einem höher stehenden Behälter in den Apparat Nr. 2 (von rechts gerechnet) und zwar von unten ein. Man läßt so viel zufließen, daß Nr. 2, 3 und 4, in denen sich das Extraktionsgut befindet, nacheinander gefüllt werden. In Nr. 4 steht dann gesättigte Lösung.

Diese gesättigte Lösung saugt man mit der Luftpumpe durch das mittlere horizontale Rohr ab in einen Sammelbehälter. Der flüssige Inhalt von Nr. 3 und 2 rückt nach, so daß in Nr. 2 nur eine feste völlig von Schwefel befreite Masse bleibt.

Dieses Hauptergebnis, Herstellung gesättigter Lösung und völlige Auslaugung der Masse in einem der Zylinder, wird bei ganz geschlossenem Apparat erzielt. Dann folgt Umstellung und Neubeschickung usw., während kein Schwefelkohlenstoff zirkuliert und einzelne Teile des Apparats geöffnet werden.

Demgemäß entfernt man den Inhalt von Nr. 2 und beschickt dieses Gefäß von neuem mit der zu extrahierenden Masse. Währenddessen führt man den Schwefelkohlenstoff auf Nr. 3, hat dann also eine neue Reihenfolge, und zwar Nr. 3, 4 und 1. Wenn Nr. 3 fertig geworden ist, wird die Reihenfolge 4, 1, 2 und endlich 1, 2 und 3. Jedesmal wird die Arbeit mit Schwefelkohlenstoff erst nach völligem Verschluß des Apparats wieder aufgenommen.

Daß der ganze Apparat aus mehreren, unter sich gleichen Gefäßen besteht, welche in bestimmter Reihenfolge immer wieder entleert und neu beschickt werden, hat seinen besonderen Wert, nicht nur in diesem Falle, sondern auch in allen ähnlichen. Dadurch wird bewirkt, daß das frische Lösungsmittel stets auf Masse kommt, die schon stark ausgelaugt ist, also schwer abgibt, während andererseits die Lösung, welche schon viel aufgenommen hat, auf frische Masse geführt wird, d. h. auf solche, die leicht abgibt und eine vollständige Sättigung bald bewirkt.

Um dies stets gleichmäßig und mit Sicherheit zu erzielen, scheut man sich nicht, dem Apparat eine ziemlich verwickelte Form zu geben. Kurz, man hat in dem Ganzen die Lösung der Aufgabe, in rationeller Weise fortlaufend und gleichmäßig auszulaugen, vor sich. Diese Aufgabe könnte durch einen einzelnen Apparat, der durch Auswaschen verschieden starke Lösungen liefert, nicht erfüllt werden.

Das Wesentliche des Apparats ergibt sich aus der Figur 9.

Die gesättigte Lösung geht dann in einen Destillierapparat und liefert einen 90 prozentigen Rohschwefel, während der Schwefelkohlenstoff faßt vollständig wiedergewonnen wird. Der Rohschwefel ist durch Sublimation oder Destillation zu reinigen.

So gewinnt man Schwefel in hochstehenden Gewerbebetrieben, indem von Hause aus mit Dampf und Heizung, kurz mit richtigen Mitteln gearbeitet wird. Der Rohstoff, die Gasreinigungsmasse, ist nicht

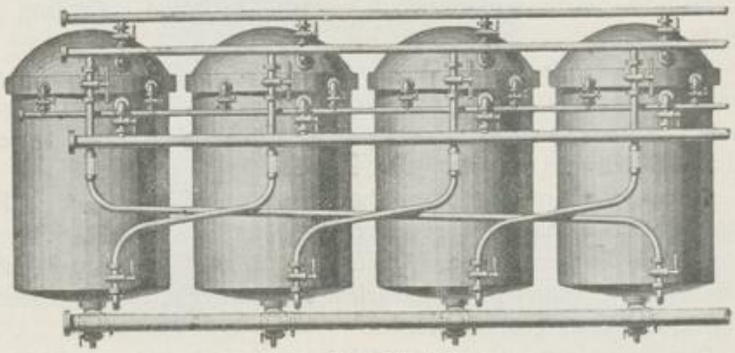

Fig. 9. Schwefelextraktion.

schwefelreicher als viele sizilianische Erze und die letzteren würden natürlich in dieser Weise viel besser ausgebeutet werden. Das ist aber vorläufig in Sizilien nicht zu bewirken.

Dazu kommt schließlich noch die Regeneration von Schwefel aus Soda- und Potascherückständen, auf der Reaktion von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd beruhend, die bereits erwähnt wurde (das Nähere findet sich bei Soda).

Hiernach wird bei uns zum Teil durch rationelle Ausnutzung kleinerer Quellen ersetzt, was in Sizilien und an anderen Orten massenhaft geboten, aber in höchst unvollkommener Weise ausgebeutet wird.

Anwendung des Schwefels. Große Mengen von Schwefel werden zur Herstellung von Zündwaren gebraucht. Die Zündhölzer werden entweder geschwefelt oder paraffiniert, damit die kurze Flamme des Zündkopfes auf das Holz übertragen wird. Wenn auch bei uns das

Paraffinieren sehr gebräuchlich ist, findet man in Frankreich, Italien usw. viel geschwefelte Hölzer; auch macht man sie bei uns für den Export.

Ferner benötigt man Schwefel für Schießpulver und Feuerwerkskörper. Bei dieser Art der Verwendung braucht man Schwefel in sehr feinem Zustande; doch sind Schwefelblumen nicht zu verwenden, weil die angegebenen Verunreinigungen große Übelstände hervorrufen können. Unbedeutende Mengen von Schwefelsäure genügen, um Gemische, die chlorsaures Kali enthalten, zur Selbstentzündung zu bringen, und auch in Gemischen, die Kaliumnitrat (Salpeter) enthalten, sind sie gefährlich. Es dient also Stangenschwefel, und zwar in einer Weise pulverisiert, auf die bei Schießpulver näher einzugehen ist. Man bläst das Feinste von den Pulverisierapparaten zum Gebrauch durch Aspiratoren ab, während das Gröbere immer wieder in die Mühle zurückfällt.

Landwirtschaftlichen Zwecken dienen vorzugsweise die Schwefelblumen, nämlich zum Einpudern der Weinstöcke, um der Traubenkrankheit vorzubeugen. Hierfür sind gerade Schwefelblumen wegen ihrer Feinheit geeignet. Denn der feine Schwefelstaub oxydiert sich an der Luft zu schwefliger Säure, und diese vernichtet jeden schädlichen Pilz, während das im ganzen sehr empfindliche Gewächs nicht beeinflußt, namentlich dem Wein dadurch kein Beigeschmack erteilt wird.

Weiter dient der Schwefel zur Herstellung von schwefelhaltigen Verbindungen, z. B. für Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Schwefelphosphor, Schwefelzinn (Musivgold), Schwefelquecksilber (Zinnober). Dabei ist auch Schwefeldioxyd zu nennen, obwohl wir dieses hauptsächlich aus Schwefelmetallen machen. Wo aber die letzteren nicht anzuwenden sind, wie z. B. in Sulfitzellulosefabriken, benutzen auch wir den Schwefel und verbrennen ihn in passend hergerichteten, zugedeckten Pfannen.

Schwefel dient ferner zum Vulkanisieren des natürlichen, braunen Kautschuks neben Chlorschwefel, wodurch die Klebrigkeit in der Wärme und das Sprödewerden gemäßigt werden.

Die Einfuhr von Schwefel nach Deutschland nimmt stetig zu; sie betrug im Jahre 1907: 44,670 Tonnen im Werte von 4,9 Millionen Mark.

An das Element Schwefel schließen sich nun viele Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff an; von diesen sind für die chemische Großindustrie vier von besonderer Wichtigkeit, nämlich Schwefeldioxyd, SO_2 und schweflige Säure, H_2SO_3 Schwefeltrioxyd, SO_3 und Schwefelsäure, H_2SO_4.

Wir besprechen zuerst Schwefeldioxyd, und zwar zusammen mit schwefliger Säure, dem daraus durch Aufnahme von Wasser entstehenden

Hydrat. Die wesentlichen Eigenschaften sind folgende: Das Schwefeldioxyd entsteht bei der gewöhnlichen Verbrennung von Schwefel an der Luft, enthält gleiche Gewichtsmengen von Schwefel und Sauerstoff, da das Atom des Schwefels doppelt so schwer ist wie das des Sauerstoffes, und ist bei mittlerer Temperatur ein Gas von stechendem Geruch mit dem spezifischen Gewicht 2,21, wenn man das Gewicht der Luft = 1 setzt. Das Schwefeldioxyd wirkt auf Pflanzen und niedere Organismen zerstörend ein; es ist nicht zu atmen und bleicht viele Farbstoffe.

Durch Druck oder Kälte wird das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 8° siedet. Die Verflüssigung des Schwefeldioxyds ist leicht zu bewirken; 3 Atmosphären Überdruck oder eine Temperatur von — 15° genügen dazu.

Die Löslichkeit des Schwefeldioxyds im Wasser ist groß. Bei mittlerer Temperatur kann ein Teil Wasser etwa 40 Teile des Gases aufnehmen. Dieser Vorgang ist aber sehr abhängig von den Verhältnissen, was wiederum eine allgemeine Bedeutung hat. Erstens erfolgt die Lösung um so langsamer, je unvollkommener die Berührung ist. Läßt man z. B. in einer Röhre das Gas und die Flüssigkeit zusammen treten, ohne besonders zu bewegen, so ist der Vorgang ein äußerst langsamer.

Ferner sind dabei die Temperatur und die Reinheit des Gases nicht gleichgültig. Die Löslichkeit ist sogar in auffälliger Weise abhängig von der Temperatur:

bei	0°	löst	1	Teil	Wasser	79,7	Raumteile	Schwefeldioxyd,
„	20°	„	1	„	„	39,37	„	„
„	40°	„	1	„	„	18,7	„	„

Man bedarf also erstens sehr erheblicher Mengen von Gas, um bei niederer Temperatur eine gewisse Menge Wasser zu sättigen; es gehört ferner dazu eine sehr innige Berührung, und drittens wird das Gas durch jede Temperaturerhöhung zum Teil aus der gesättigten Lösung wieder ausgeschieden; dem entspricht eine Zunahme des Drucks, die sich sehr bemerklich machen kann. Also ist der Gehalt einer Lösung von Schwefeldioxyd von den Umständen abhängig. Man bestimmt ihn leicht, weil das spezifische Gewicht mit der Zunahme von Schwefeldioxyd fast regelmäßig steigt. Bei 15° C entsprechen folgende

Prozente	dem spezifischen Gewichte:
1	1,0056
5	1,0275
10	1,0520 usw.

Die Lösung hat, wie das Gas, die Eigenschaft, zu bleichen, sowie auch den Geruch; sie enthält schweflige Säure H_2SO_3. Bei dem Einflusse auf die Pflanzenfarben sind gewisse Unterschiede zu bemerken: Rot und Blau wird gebleicht, Gelb aber nicht. Auch liegt nicht immer Zerstörung vor, sondern zuweilen Bildung einer farblosen Verbindung, so daß durch stärkere Säure die Farbe wiederhergestellt wird. Im allgemeinen ist die bleichende Wirkung eine schonende, wenn man sie mit derjenigen des Chlors vergleicht; auch ist sie verschieden, je nach dem zu bleichenden Stoff.

Vorkommen. Das Schwefeldioxyd kommt bei vulkanischer Tätigkeit häufig vor; doch hat dies, abgesehen von der Bildung von Schwefel, keine Bedeutung.

Bei manchen Hüttenprozessen tritt es als Nebenprodukt auf; z. B. bei der Darstellung von Blei, die im wesentlichen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Bleisulfat}}{PbSO_4} = \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Blei}}{Pb_2}$$

verläuft. Auch bei der Darstellung von Nickel entsteht viel Schwefeldioxyd, denn man röstet das Nickelerz mit Gips und gewinnt zunächst Schwefelnickel, welches zu glühen ist, sodaß Schwefeldioxyd entweicht. Beide Vorgänge sind aber nur Belege für das, was in der Einleitung gesagt wurde: Nicht jedes Vorkommen ist technisch benutzbar.

Die bei diesen Prozessen entweichenden Gase enthalten so viel Bestandteile der Atmosphäre, daß Schwefeldioxyd nicht in lohnender Weise daraus zu entnehmen ist. Man findet daher bei diesen Hütten oft große Anlagen, die nur den Zweck haben, Schwefeldioxyd zu absorbieren und unschädlich zu machen. Denn wir sind nicht so duldsam wie die Sizilianer, wenn es sich um die Einwirkung solcher Gase auf die Umgebung handelt.

Für die eigentliche Darstellung von Schwefeldioxyd werden also andere Rohstoffe benutzt, und zwar erstens der Schwefel selbst, zweitens Schwefelmetalle, die besonders reich an Schwefel sind, und schließlich Nebenproduckte anderer Betriebe, von denen dasselbe gilt, d. h. welche viel Schwefel enthalten. Man kann also den Rohstoff wählen und muß natürlich die Apparate dem Gewählten anpassen.

In Amerika macht man — unter Benutzung des reichen Vorkommens in Louisiana — Dioxyd meistens aus Schwefel. Dies ist die einfachste Einrichtung und liefert das reinste Produkt.

Während der eigentliche Ofen aus Backsteinen gemauert ist, bildet den Herd in demselben beispielsweise eine starke eiserne Platte, etwa 80 cm über der Feuerung, durch eiserne Schienen in drei Abteilungen geteilt, welche mit Schwefel beschickt werden. In der ebenfalls eisernen

Vorderwand sind dementsprechend drei niedrige Schiebetüren angebracht, durch welche die Luft zur Verbrennung nach Bedürfnis zugelassen wird.

Nachdem jede der Abteilungen mit etwa 50 kg Schwefel beschickt ist, wird dieser angezündet, nachdem man ihn durch Wärme von unten geschmolzen hat. Die Luft wird dann mäßig zugelassen, so daß Schwefel zwar brennt, aber nicht als solcher sublimiert. Die niedere Temperatur und die Einfachheit der ganzen Einrichtung gestatten es, die Entwicklung von Dämpfen der Salpetersäure in demselben Ofen vorzunehmen, mit Rücksicht auf die weitere Verarbeitung von Dioxyd auf Schwefelsäure, worauf bei dieser zurückzukommen ist.

Nach Versuchen von Professor G. Oddo in Pavia soll es auch möglich sein, den in den Schwefelerzen von Sizilien und Italien überhaupt vorhandenen Schwefel ohne vorgängiges Ausschmelzen des Schwefels quantitativ in Dioxyd überzuführen und zur Darstellung von Schwefelsäure zu benutzen. Gewisse Schwierigkeiten bereitet hierbei im wesentlichen nur die ungleichmäßige Beschaffenheit der Rohstoffe. G. Oddo hat deshalb vorgeschlagen, zunächst die schwefelärmeren Erze mit anderen Erzen, die viel freien Schwefel enthalten, in passendem Verhältnis zu mischen, das Gemisch durch Erhitzen auf 114—118°, den Schmelzpunkt des Schwefels, plastisch zu machen und schließlich zu brikettieren. Mit den auf solche Weise hergestellten Briketts mit gleichmäßigem Gehalt an nutzbarem Schwefel werden die Öfen für Dioxyd und Schwefelsäure beschickt [1]).

In Europa findet man es bisher nicht lohnend, sizilianischen Schwefel in dieser Weise zu verarbeiten, weil die Schwefelmetalle viel billiger sind und Nebenprodukte dazu ergeben. Schwefelmetalle aber verarbeiten sich weniger einfach, weil neben dem Dioxyd große Mengen von Metalloxyden entstehen.

Dieses Verhältnis wird klargestellt durch die folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{2\,FeS_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{11\,O} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{4\,SO_2}.$$

$$\underset{\text{Schwefelzink}}{ZnS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O} = \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Bezüglich des Zinkoxyds ist hinzuzufügen, daß dieses für metallisches Zink im großen Umfange gebraucht wird, so daß Schwefeldioxyd in entsprechendem Verhältnis als Nebenprodukt entsteht.

---

[1]) Vgl. Gazzetta Chimica Italiana, Jahrgang 38 Teil I und Jahrgang 40 Teil I, Giuseppe Oddo: Impiego del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico; auch The Mining Journal April 30 and May 7, 1910 G. Oddo: Employment of Rock Sulphur for Manufacture of Sulphuric Acid.

Außerdem liefert die Verbrennung der schon erwähnten Gasreinigungsmasse erhebliche Mengen von Schwefeldioxyd, welche die Verarbeitung lohnen. Aber der Schwefelkies tritt nun als die eigentliche Quelle für den Schwefel aller von diesem Element abgeleiteten Säuren hervor und ist etwas näher zu kennzeichnen.

Dabei kommt in Betracht: erstens der Gehalt der Kiese an Schwefel, zweitens die Menge und die Art der Nebenstoffe, drittens die äußere Beschaffenheit. Reiner kristallisierter Schwefelkies, welcher der Formel FeS_2 entspricht, enthält 53,3% Schwefel. Diesem Gehalte kommen die großen Ablagerungen mitunter nahe, so daß man sie mit 50% Schwefel in Rechnung stellen kann. Es sind aber noch Kiese mit 40% vollkommen brauchbar, und ist also zunächst dieser Gehalt besonders festzustellen.

Die Nebenstoffe können einerseits besondere Reinigung der schwefelhaltigen Produkte nötig machen, andererseits den Wert der entstehenden Rückstände erhöhen. Zunächst ist Arsen ein fast regelmäßiger Begleiter des Schwefeleisens, und man findet daher Arsenverbindungen in allen dieser Quelle entstammenden Produkten, wenn nicht eine besondere Reinigung eingetreten ist. Andererseits ist Kupferkies, Cu_2S, Fe_2S_3, zuweilen ein derartiger Begleiter des Eisenkieses, daß man Kupfer zwar nicht unmittelbar daraus mit Vorteil gewinnen kann, wohl aber nach dem Rösten und Brennen. Daher werden die Abbrände brauchbar, und dies hat den alten Lagern kupferhaltiger Kiese, welche schon von den Römern benutzt wurden, neue Bedeutung gegeben. Spanien und Portugal besitzen solche Lager. Die Rio-Tinto- und andere Gesellschaften beuten sie seit 1875 aus mit dem Erfolge, daß diese Erze in der Schwefelsäureindustrie der Welt eine Hauptrolle spielen.

Was endlich die äußere Beschaffenheit betrifft, so unterscheidet man Stückkies, d. h. Kies in groben Stücken, und Feinkies, d. h. zerbröckelnde Massen, die neben dem Schwefelmetall gewöhnlich viel fremde Stoffe enthalten.

Als Vorkommen von brauchbaren Kiesen im Sinne dieser Angaben sind folgende zu nennen: Deutschland hat ausgedehnte und leicht zugängliche Lager in den Rheinlanden, Westfalen, Sachsen und am Harz. Frankreich und Belgien, England und Österreich haben ihre eigenen, stark benutzten Lager. Außerdem benutzen diese Staaten spanische Kiese, weil, wie erwähnt, der Kupfergehalt derselben den weiten Transport bezahlt macht. Z. B. förderte Deutschland im Jahre 1908 200 000 Tonnen Kiese. Der Verbrauch ist aber so groß, daß noch etwa die vierfache Menge vom Auslande bezogen werden muß, z. B. 742 526 Tonnen im Jahre 1907 aus Spanien und Portugal. Man erkennt also,

daß die in den spanischen und portugiesischen Erzen enthaltenen Nebenstoffe großen Einfluß haben auf den Wert und die Benutzung.

Die zur Herstellung von Schwefeldioxyd aus diesen Rohstoffen dienenden Apparate heißen Brenner oder Öfen; sie sind sehr mannigfaltig. Einzelne Beispiele mögen die Art des Vorganges klarmachen.

Sehr verbreitet und gebräuchlich sind Röstöfen für Stückkies (Fig. 10 u. 11). Der Schwefelkies wird in groben Stücken, wie sie durch Brechwerke erhalten werden, in die gemauerten Kammern gebracht, nachdem man diese so heiß gemacht hat, daß der Kies erglüht und verbrennt.

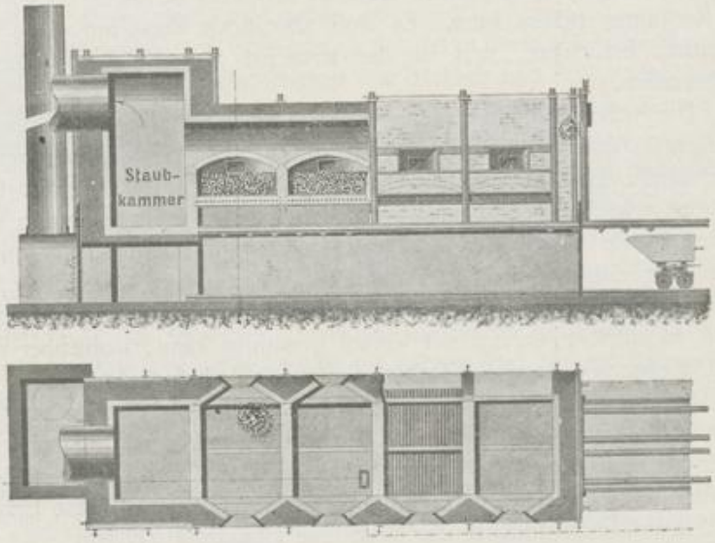

Fig. 10 und 11. Kiesbrenner.

Durch die Verbrennung entsteht aber nicht nur Schwefeldioxyd, wie bei der Benutzung von Schwefel, sondern sogenannte Abbrände (nach Maßgabe der Gleichung), die hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen: harte Massen. Es entsteht also die Frage, wie man diese Massen von Zeit zu Zeit entfernt, ohne den ganzen Raum zu sehr abzukühlen. Dieser einmal angeheizte Raum soll so heiß bleiben, daß sich jede neue Beschickung sofort entzündet und wieder Schwefeldioxyd liefert; es soll kontinuierlicher Betrieb sein. Mit Rücksicht darauf besteht der Boden des Röstofens aus starken, drehbaren Eisenstäben, welche viereckigen Querschnitt haben.

Dadurch wird es leicht, die in hoher Schicht aufgehäuften Massen, welche durch das Abrösten sehr brüchig geworden sind, in einen

unteren Raum zu entfernen und nachher gleich wieder neuen Kies aufzubringen. Die Veränderung, die durch die Drehung bewirkt wird, genügt, um die zerbröckelnden Abbrände nach untenhin durchfallen zu machen. Wenn die Stäbe diese Stellung haben:

so kann man das grobe Erz ohne viel Verlust aufschichten. Nach dem Abrösten gibt man den Stäben durch Drehung die Stellung:

dann fällt die brüchig gewordene Rückstandsmasse völlig durch, ohne daß der ganze Apparat geöffnet wird. Der Zweck ist also durch diese besondere Einrichtung erreicht. Der ganze, große, gewölbte Raum bleibt so heiß, daß bei kontinuierlichem Betriebe jede neue Charge sofort anfängt zu brennen.

Die Luft tritt unter die Roststäbe ein und kann durch den schmiedeeisernen Schieber so reguliert werden, daß die Verbrennung nur noch eben unterhalten wird, oder lebhaften Verlauf nimmt. Je größer die Anzahl der nebeneinander befindlichen Öfen ist, desto regelmäßiger wird der Gasstrom, der sich aus denselben entwickelt, und dies ist wünschenswert. Das ganze paßt aber nur für grobe, feste Stücke.

Ebenso verbreitet sind die anders eingerichteten Plattenöfen für Feinkies, Gasmasse usw. Das feine, leicht zusammenbackende Material wird durch häufige Veränderung der Oberfläche vollständig abgebrannt; Dies bringt man dadurch zustande, daß man es von einer Platte zur anderen schiebt. Die Platten stoßen abwechselnd an die rechte und linke Wand des Ofens ohne Zwischenraum an, während sie von der anderen einen erheblichen Abstand einhalten, vgl. Fig. 12. Das Überschieben bewirkt man mit Schaufeln. Natürlich macht das viel Arbeit. Auch kommen bei jedesmaliger Öffnung der Türen, die etwa alle vier Stunden vorzunehmen ist, leicht Unregelmäßigkeiten in der Strömung der Gase vor. Dies hat zu mechanisch wirkenden Einrichtungen für diesen Betrieb geführt.

Ein Beispiel solcher Einrichtungen ist der Herreshoff'sche, meist rund gebaute Ofen. In diesem wird die Hauptbewegung von Platte zu Platte durch drehbare Arme, die mit starken Vorsprüngen besetzt sind, ebenso von Zeit zu Zeit bewirkt und bleibt nur selten von den Türen aus nachzuhelfen.

Wieder in etwas anderer Weise wird Zinkblende in dem beständig

heiß erhaltenen Ofen von Platte zu Platte übergeschoben. Sie braucht etwa $2^1/_2$ Tage, bis sie vollständig abgeröstet ist, wie denn überhaupt mit gewissen Perioden im Betriebe zu rechnen ist.

Die Benutzung der Schwefelmetalle hat somit in diesem Zusammenhange eine große Zahl geeigneter, unter sich verschiedener Röstöfen entstehen lassen. Alle sind kontinuierlich im Betriebe. Ebenso verlangen die festen Massen, die beim Abrösten zurückbleiben, be-

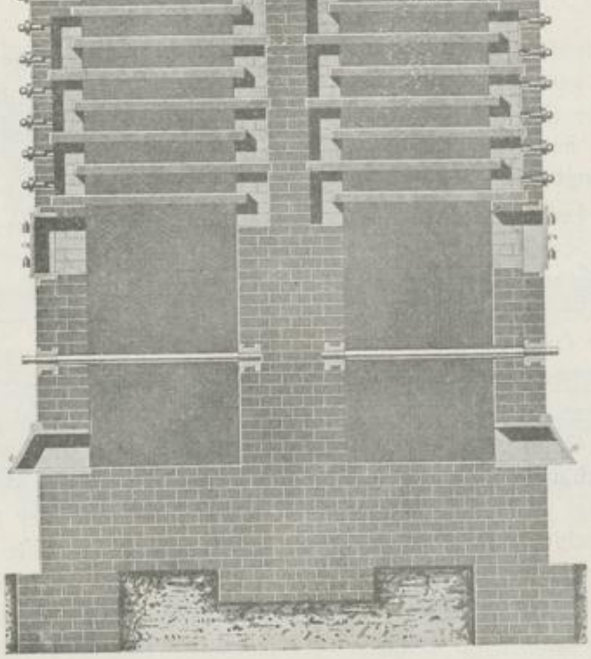

Fig. 12. Plattenofen für Feinkies.

sondere Rücksicht. Bei der Zinkblende machen sie, wie erwähnt, das wertvollste Produkt aus. Beim Schwefelkies gelten sie als Rückstände, es sind die sogenannten Abbrände, deren Beschaffenheit nicht gleichgültig ist.

Der Hauptmasse nach bestehen sie, wie die Gleichung annimmt, aus Eisenoxyd. Sie enthalten aber immer noch Schwefel, häufig auch Kupfer oder Zink. Der Schwefelgehalt beträgt mindestens zwei, in der Regel mehr Prozente, und ist in der Form von Schwefeleisen,

welches sich der Zersetzung entzogen hat, vorhanden, aber ungleich. An einzelnen Stücken ist noch deutlich Schwefelkies mit seiner messinggelben Farbe zu erkennen; in anderen Fällen ist Einfach-Schwefeleisen entstanden, und dies gibt sich nach einiger Zeit durch Bildung gelber, löslicher Oxydationsprodukte zu erkennen.

Infolgedessen wurden die Berge von Rückständen, die sich bei den Fabriken anhäuften, die Quelle schwefelhaltiger Abflüsse, welche Übelstände hervorriefen und immer darauf hingedrängt haben, die Rückstände zu verarbeiten. Die Verarbeitung ist auch bei Abbränden, welche sich nicht in auffallender Weise verändern, angezeigt, da diese Rückstände 50—60 % Eisen enthalten, wie Eisenerze, die man in Hochöfen verarbeitet. Man kann aber aus den Abbränden kein brauchbares Eisen machen, solange sie mehrere Prozent Schwefel enthalten; erst dann, wenn der Gehalt durch weitere Verarbeitung gemindert ist.

Diese weitere Verarbeitung nun macht sich bezahlt, wenn die Abbrände andere wertvolle Nebenstoffe enthalten, und dies trifft zu bei den Rückständen spanischer Kiese. Deshalb haben diese Kiese den erwähnten Vorzug. Die Rückstände derselben enthalten außer Schwefel einige Prozent Kupfer und können einer weiteren Verarbeitung unterworfen werden, bei welcher Kupfersalz gewonnen und der Schwefelgehalt stark vermindert wird.

Das abgeröstete Erz wird von der chemischen Fabrik an die Kupferhütte geliefert mit einem Durchschnittsgehalt von 4,14 % Kupfer, 3,66 % Schwefel und 58,25 % Eisen als Oxyd. Es wird zunächst zermahlen, mit 15—20 % Chlornatrium vermischt und im offenen Ofen einer Röstung unterzogen. Die dabei entweichenden Gase werden in einem Turm mittelst Wasser verdichtet und so wird etwas Salzsäure gewonnen. Durch die Röstung geht das Kupfer in Kupferchlorid über, welches zum Teil durch Wasser, zum Teil durch die gewonnene Salzsäure ausgezogen wird. Daraus fällt man metallisches Kupfer durch Eisen. Nach neunmaligem Auslaugen enthalten die Rückstände nur noch 0,08—0,2 % Kupfer und 0,16—0,25 % Schwefel. Sie können dann im Eisenhochofen verhüttet werden. Die Gewinnung des Kupfers macht also die Verarbeitung der Rückstände, durch welche sie als Eisenoxyde benutzbar werden, bezahlt. Nachher ist der Schwefelgehalt so gering, daß sie ihrer natürlichen Bestimmung — als Rohstoffe für Eisen — zugeführt werden können. Damit ist die Schwefelkiesröstanlage entlastet und alles verwertet.

Etwas Ähnliches führt sich jetzt für diejenigen Rückstände ein, welche hauptsächlich Eisenoxyd, daneben aber etwas Zink und Schwefel

enthalten. Man glüht sie mit Eisennitrat und erhält dabei durch Oxydation lösliches Zinksulfat.

Die Beschaffenheit der Rückstände abgerösteter Schwefelmetalle ist also wesentlich.

Nunmehr ist näher zu zeigen, wie das in der erwähnten Weise erzeugte Schwefeldioxyd benutzt wird. Die große Masse der Schwefelkiese, das Element Schwefel und die Gasreinigungsmasse werden in der bezeichneten Weise auf Schwefeldioxyd verarbeitet, weil man aus dem letzteren Schwefelsäure macht. Das Abrösten der Zinkblende aber hat zunächst einen anderen Zweck. Wenn man dieses Mineral in großem Maßstabe röstet, um Zinkoxyd für die Herstellung von metallischem Zink zu gewinnen, so ist das Schwefeldioxyd dabei Nebenprodukt. Nachdem dieses Nebenprodukt lange Zeit hindurch große Übelstände hervorgerufen hatte, weil man es in die Luft entweichen ließ und die Vegetation dadurch in einer Weise schädigte, wie dies bei sizilianischem Schwefel hervorgehoben wurde, wird es nun verarbeitet, und zwar besonders auf flüssiges Schwefeldioxyd, welches einige Verwendung gefunden hat. Bei der Verflüssigung kommt in Betracht, daß das Gas mit Luft gemengt ist. Man kann also nicht gleich zum Ziele kommen durch Druck, sondern muß es erst von den Bestandteilen der Luft trennen. Diese Aufgabe, einem Gasstrom, der ein Gemenge ist, und zwar Gemenge von Gasen oder von Gasen und Dämpfen, einen einzelnen Bestandteil zu entziehen, und zwar vollständig zu entziehen, ist von allgemeiner Bedeutung. Ähnlich verhält es sich bei Schwefelsäure, wo entweder Schwefeltrioxyd oder Oxyde des Stickstoffs einem Gasstrom zu entziehen sind und es kehrt auch sonst häufig wieder. Der Zweck wird gewöhnlich erreicht, wenn man ein geeignetes Lösungsmittel für den zu entziehenden Bestandteil anwenden kann, also zunächst eine Lösung herstellt, in diesem Falle eine Lösung von Schwefeldioxyd, die natürlich das Gas unverändert wieder abgeben muß.

Bei Herstellung der Lösung aber kommt es, wie gezeigt wurde, sehr auf die Umstände an, d. h. man braucht geeignete Apparate. Selten kann man im Fabrikbetriebe, so wie es im Laboratorium geschieht, den Gasstrom in das Lösungsmittel einleiten, weil dabei zu leicht Störungen vorkommen; vielmehr führt man den Gasstrom, ohne daß er eine Absperrung erfährt, durch einen Raum, in welchem er mit dem Lösungsmittel in sehr innige Berührung gebracht wird. Zu diesem Zweck wird das Lösungsmittel in dem Raume verspritzt und verteilt.

Hier liegt der einfachste Fall vor. Das Lösungsmittel für Schwefel-

dioxyd ist Wasser, der Apparat ein Absorptionsturm, der mit Wasser berieselt wird und zur feineren Verteilung des Wassers im Innern mit porösen Stoffen ausgesetzt ist. Der Gasstrom geht ohne Absperrung durch den Turm, indem er unten eintritt und oben bei richtigem Betriebe vollständig von Schwefeldioxyd befreit austritt. Das Wasser bewegt sich dem entgegen und fließt unten bei richtigem Betriebe mit Schwefeldioxyd gesättigt ab.

Man führt demnach die beiden Stoffe, die aufeinander wirken sollen, in entgegengesetzter Richtung, so daß die Berührung eine durchgreifende wird. Darin tritt das Prinzip des Gegenstroms hervor, welches in vielen Apparaten der Technik zur Geltung kommt, auch schon beim Lösen fester Substanz, nämlich des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, zu erkennen war. Durch die Art der Einrichtung wird dafür gesorgt, daß frisches, die Lösung am besten bewirkendes Wasser

Fig. 13. Behälter für Schwefeldioxyd.

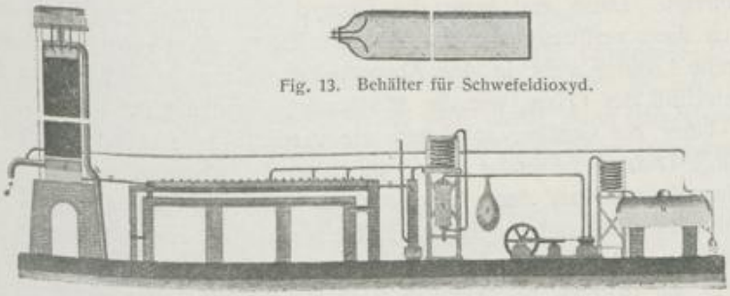

Fig. 14. Verflüssigung von Schwefeldioxyd.

dem Gasstrom dargeboten wird, welcher nur noch sehr wenig zu lösende Substanz enthält, während andererseits die beinahe gesättigte Lösung, welche schlecht wirkt, nur mit dem Gasstrom, der noch viel enthält, also leicht abgibt, in Berührung kommt.

Wenn nun die Anwendung des Wassers das Einfachste und Nächste ist, hat sie natürlich die Folge, daß das aus der Lösung ausgetriebene Gas mit Wasserdampf gemengt ist. Überhaupt ist die Gewinnung des Gases für irgendeinen Zweck, z. B. des Schwefeldioxyds für die Kompression, dadurch nicht abgeschlossen. Aber der Absorptionsapparat als solcher und das Prinzip des Gegenstroms ist zunächst zu beachten.

Die Lösung des Dioxyds ist um so konzentrierter, je richtiger das Verhältnis des Wassers in dem Apparat zu dem Gehalt des Gasstromes an Dioxyd geregelt ist. Diese Lösung tritt aus dem unteren Teil des Turmes in gedeckte Pfannen ein, welche so erhitzt werden, daß das

Dioxyd abkocht, natürlich nicht ohne Wasserdampf. Der Gasstrom ist also naß und so nicht zu verdichten.

Um dem Gasstrome das Wasser zu entziehen, wird man als Chemiker wohl zunächst zu Schwefelsäure, Chlorcalcium usw. seine Zuflucht nehmen wollen. Das sind ganz gute Mittel bei der Arbeit im Laboratorium und da, wo es nicht darauf ankommt, was aus der Schwefelsäure oder dem Chlorcalcium wird. In der Technik hat man aber in erster Linie einfachere Mittel anzuwenden und erst, wenn diese nicht ausreichen, diejenigen, welche zu regenerieren oder zu verarbeiten sind.

Das einfachste Mittel, einem Gasstrom Wasser zu entziehen, ist Abkühlung, durch welche das Gas nicht verändert wird. Demgemäß dienen hier Kühlschlangen, in denen die Hauptmenge des Wasserdampfes verdichtet wird; dann mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure beschickte Trockenkästen, welche den Rest des Wasserdampfes absorbieren. Dann erst kann das Dioxyd der Pumpe zugeführt und durch diese verflüssigt werden. Die abgekochte, nicht ganz von Dioxyd befreite Lösung geht in den Absorptionsturm zurück und ebenso der Überschuß des Gases, wie die Abbildung erkennen läßt.

Über die Gefäße, in denen die Verdichtung stattfindet und das flüssige Dioxyd versendet wird, bleibt noch folgendes zu bemerken. Während man bei dem Gebrauch in kleinerem Maßstabe und bei sachkundiger Behandlung kupferne Standgefäße hat, die bei der geringen Spannung des Dioxyds keine Gefahr bieten, ist für große Gefäße erstens das Kupfer zu teuer, und zweitens sind gewisse Rücksichten zu nehmen, wenn es sich um große Mengen verflüssigter Gase handelt, die irrespirabel sind und in den Verkehr kommen, also mit Bahnzügen versendet und den Arbeitern zur Benutzung übergeben werden.

In einem Gefäß mit flüssigem Schwefeldioxyd hat man normalerweise über der Flüssigkeit noch Gas. Zunächst übt beides zusammen einen Druck auf die Behälter aus, welcher von den letzteren eine gewisse Stärke verlangt. Der Druck des verflüssigten Schwefeldioxyds ist gering, wenn man ihn mit demjenigen der flüssigen Kohlensäure vergleicht; er beträgt selbst bei der höchsten Temperatur, welche durch unmittelbare Bestrahlung in der Sonne eintreten kann, also bei etwa 50°, nicht viel mehr als 6 Atmosphären. Immerhin muß der Behälter stark genug sein, um diesen Druck während beliebig langer Zeit zu ertragen. Auch muß man in allen solchen Fällen mit Ausnahmen rechnen, nämlich damit, daß durch besondere Umstände der Behälter dennoch platzt.

Deshalb ist das Material, welches am wenigsten Gefahr bietet, vorgeschrieben; es sind zugelassen: Behälter aus Schweißeisen, Flußeisen oder Stahl, aber nicht solche aus Gußeisen, denn dieses ist spröde und wird, wenn wirklich einmal ausnahmsweise der Behälter platzt, in kleine Stücke zersplittert, während die erstgenannten Eisensorten in weniger gefährlicher Art zerreißen. Diese Behälter werden von Zeit zu Zeit auf einen Probedruck, der höher ist als der zu erwartende, geprüft. Man ist sicher gegenüber dem Gasdruck, wenn sich bei dieser Probe weder eine Undichtigkeit noch eine bleibende Veränderung der Form zeigt. Das ist der eine Teil der Vorschriften, welche zuerst für den Verkehr auf den Eisenbahnen Deutschlands ausgearbeitet wurden [1]) und allmählich in die meisten Verkehrsordnungen, auch für Schiffe usw., übergegangen sind.

Für Schwefeldioxyd wird alle zwei Jahre ein Probedruck von 12 Atmosphären angewendet.

Außerdem ist noch eine zweite Bestimmung nötig.

Diese Flüssigkeiten dehnen sich als solche nicht unbedeutend aus durch die Wärme, und zwar jede in besonderem Maße. Es muß somit auch Sicherheit geschaffen werden, daß durch diese Ausdehnung kein Aufreißen stattfindet, was bei verhältnismäßig geringer Temperaturerhöhung eintreten kann.

In solchem Falle ist das Ausströmen großer Mengen eines irrespirablen Gases zu befürchten, und das hat schon seine Folgen gehabt. In einer Sulfitzellulosefabrik wurde ein Behälter mit Schwefeldioxyd undicht, und ein anwesender Besucher glaubte, sich vor dem ausströmenden Gase zu retten, indem er sich in einen Graben warf. Seine Annahme, das Gas werde nach oben ziehen, war aber nicht richtig. Er fand in der Tiefe seinen Tod, da Schwefeldioxyd, bedeutend schwerer als Luft, nach unten fließt (spezifisches Gewicht = 2,21).

Solche Ausströmungen sind nicht das einzig Mögliche; auch der Druck auf die Gefäßwände ist ein bedeutend größerer, wenn das Gefäß überladen ist, d. h. wenn es mehr enthält, als bei der betreffenden Temperatur in flüssigem Zustande darin Platz haben würde. In welchem Maße der Druck dadurch größer wird, daß z. B. ein Behälter, der bei jeder in Betracht kommenden Temperatur noch 8 kg Schwefeldioxyd fassen würde, tatsächlich 9 kg enthält, hängt von den Umständen ab.

[1]) Vgl. Ministerialblatt der Handels- und Gewerbeverwaltung 1905 S. 247 ff. und Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 4. Februar 1905, Reichsgesetzblatt 1905 S. 7, betr. die abgeänderten Bestimmungen der Ziffer 44 der Anlage B der Eisenbahnverkehrsordnung.

Wesentlich aber bleibt die Ausdehnung der Flüssigkeit; denn schon dadurch kommt ein gefährlicher Überdruck zustande.

Die Ausdehnung des flüssigen Schwefeldioxyds ergibt sich wie folgt: 1 kg flüssiges Schwefeldioxyd entspricht bei — 10° 0,685 Liter, dagegen bei + 38,6° 0,754 Liter. Das gibt einen ungefähren Anhalt, und daraus abgeleitet ist der zweite Teil der oben zitierten Vorschriften, nach welchen die Behälter für jedes Kilogramm Schwefeldioxyd 0,8 Liter Fassungsraum haben müssen. Dieser Raum ist so groß, daß auch bei der erwähnten hohen Temperatur alle Flüssigkeit darin reichlich Platz findet.

Gegen das Überladen kann man sich sichern durch gewisse Einrichtungen der Behälter, z. B. durch seitliche Röhren, welche die Füllung nur bis zu einem gewissen Grade gestatten. Ein so eingerichteter Behälter ist durch Figur 13 (S. 49) veranschaulicht. Bei dem großen Verkehr, der mit verflüssigten Gasen stattfindet, werden aber diese Behälter zu unhandlich. Es gibt ja auch ein viel einfacheres und deshalb in der Regel angewendetes Verfahren. Man stellt regelmäßig das richtige Verhältnis durch Wägen des leeren und des gefüllten Behälters fest, dessen Fassungsraum bekannt sein muß.

Eine gewisse Unsicherheit bleibt betreffs der Ventile. Sie sind nicht aus dem für den Behälter selbst vorgeschriebenen Stoff, sondern bald aus Messing, bald aus Bronze usw. angefertigt. Es fragt sich, ob sie auf die Dauer der Einwirkung der Gase nachgeben können, aber man hat noch nichts Allgemeines darüber vorschreiben können. Bei der Beförderung sind diese Ventile durch Kappen aus vorgeschriebenem Stoff geschützt; zu beachten sind sie bei längerer Lagerung. Die etwa stattfindende Einwirkung chemischer Art verrät sich dann durch die Färbung des Metalls.

Dies alles betrifft Schwefeldioxyd ohne Wasser. Zur Herstellung von schwefliger Säure, $SO_3 H_2$, in Lösung kann nun natürlich so vorgegangen werden, wie in dem Zusammenhange des flüssigen Schwefeldioxyds bereits erörtert wurde. Außerdem ist aber zu berücksichtigen, daß bei manchen Anwendungen der gleich zu besprechenden Schwefelsäure das Dioxyd als feuchtes Gas entweicht, das zur Aufnahme in Wasser sehr geeignet ist. Dies findet z. B. bei der Herstellung von Sulfaten bekannter Metalle statt, also wenn man die schwefelsauren Salze von Kupfer, Quecksilber usw. herstellt.

Es folgen die Anwendung des Schwefeldioxyds und der schwefligen Säure.

Beide Verbindungen, sowie die Salze der schwefligen Säure, besonders das Calciumbisulfit, dienen im größten Umfange zum Bleichen,

d. h. zur Entfernung derjenigen Farbstoffe, welche gewissen, eigentlich weißen Stoffen in geringer Menge anhaften und sie unschön machen. Ein Beispiel dafür ist die Zellulose, welche den Hauptbestandteil des Holzes ausmacht. Sie ist im reinen Zustande weiß, aber im Holz durch Nebenstoffe mehr oder weniger gefärbt, und zwar mißfarbig.

Wäscht man die Holzfaser nur mit Wasser, so entsteht ein grober Holzstoff, der für feines, weißes Papier nicht geeignet ist, obwohl er für graues Packpapier schon lange benutzt wird. Wendet man aber die Salze der schwefligen Säure in geeigneter Weise an, so wird durch deren schonende Wirkung der gewünschte Erfolg herbeigeführt. Einerseits wird der Papierstoff gebleicht, indem Schwefeldioxyd aus den Salzen durch eine stärkere Säure entwickelt wird und die Farbstoffe in weiße Verbindungen überführt, andererseits wird die Zellulose dadurch nicht angegriffen, sondern bleibt für Papier brauchbar; sie heißt dann Sulfitzellulose. Außerdem bleicht man mit schwefliger Säure tierische Stoffe, z. B. Federn, Wolle, Seide, Schwämme usw. Die Wirkung ist dabei eine weniger eingreifende als die des Chlors; die zu bleichenden Stoffe werden geschont.

Andere Salze, die mit Schwefeldioxyd hergestellt werden, dienen für photographische Zwecke, besonders Natriumhyposulfit, $S_2O_3Na_2$, $5\,H_2O$, welches die Silberverbindungen löst.

Schwefeldioxyd dient ferner als Konservierungsmittel für Hopfen und zur Desinfektion, beides insofern, als die Erreger von Fäulnis und Verwesung getötet werden. Im größten Maßstabe wird es zur Herstellung der Schwefelsäure bereitet; es bildet also den Übergang zu

Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure.

Deren wesentliche Eigenschaften sind folgende. Das Schwefeltrioxyd, SO_3, ist in zwei Modifikationen bekannt, als flüssiges und festes. Von diesen beiden Formen, die ineinander übergehen, ist die feste die beständigere, mit der man gewöhnlich zu tun hat. Sie bildet weiße, glänzende Nadeln, die zäh und schwer zu zerschneiden sind.

Dieses β-Trioxyd schmilzt als solches nicht, sondern geht bei etwas über 50° in α-Trioxyd, welches zunächst flüssig bleibt, über.

Beide Arten von Trioxyd verhalten sich insofern gleich, als sie nur bei Ausschluß von Feuchtigkeit bestehen. Durch Anziehung von Wasser gehen sie allmählich in Schwefelsäure über; in Beziehung auf diese nennt man das Trioxyd auch Anhydrid.

Übrigens wird nicht gleich von jedem Molekül Schwefeltrioxyd je ein Molekül Wasser gebunden, sondern es entstehen mittlere