

Ferd. Fischer gibt den Geschäftsbericht. Im letzten Jahre sind 232 neue Mitglieder⁴⁾ beigetreten, so dass die Gesellschaft augenblicklich 503 Mitglieder (vgl. d. Z. 1889, S. 536) zählt. Bei der Bildung der Gesellschaft im November 1887 übernahm dieselbe vom Ver. anal. Chem. den Bestand von 1461 M., aber auch die noch vorhandenen Verpflichtungen (rückständige Honorare für das Repertor, Gnadenquartal u. dgl.), so dass das Jahr mit ± 0 abschloss. Erst durch die nach der Hauptversammlung in Hannover eingeführte sparsamere Geschäftsleitung (um welche sich Prof. v. Marx besonders verdient gemacht hat) war es möglich, Überschüsse zu erzielen. Die Abrechnung des letzten Jahres ergibt folgenden Stand:

Einnahme	Mark	Pf.	Ausgabe	Mark	Pf.
Am 4. Sept. 1889 übern. Kasse	4 790	3	Hauptversammlung in Stuttgart	358	40
Bis 1. Jan. 1890 Mitgliedsbeiträge und Zinsen	1 302	—	Vorstandssitzung in Frankfurt .	177	40
			Verlagsbuchhandlung	1689	55
			Drucksachen	115	30
			Oberschles. Bezirksverein . . .	30	—
			Porti und dgl.	210	50
zusammen	6 092	3	zusammen	2581	15
Ausgabe	2 581	15			
Kasse am 1. Januar 1890 . . .	3 510	88	Verlagsbuchhandlung	3000	—
Mitgliedsbeiträge bis 1. Juli . .	9 235	—	Porti und dgl.	254	—
zusammen	12 745	88	zusammen	3254	—
Ausgabe	3 254	—			
Kassenbestand am 1. Juli 1890 .	9 491	88			

Als Rechnungsrevisoren werden Dr. Hartmann und J. Dannien gewählt; auf deren Antrag wird die Entlastung des Schriftführers einstimmig beschlossen.

Ferd. Fischer begründet den Antrag des Hannoverschen Bezirksvereins:

Der Kasse der Bezirksvereine (mit mindestens 15 Mitgliedern) werden für jedes Mitglied jährlich 5 Mark vom Jahresbeitrag zurückerstattet zur Deckung der Ortsausgaben für Vereinszwecke (Sitzungszimmer, Vorträge u. dgl.).

Der Antrag wird mit 46 gegen 2 Stimmen angenommen.

Die fast einstimmig erfolgte Vorstandswahl ergibt:

Dr. J. Schenkel, Braunschweig, Vorsitzender,

Prof. Rüdorff, Berlin, d. Stellvertreter,

⁴⁾ Hiervon sind etwa 200 durch Mitglieder der Bezirksvereine angemeldet, besonders durch Ed. Jensch (39), F. Fischer (35), A. Hofmann (20), Prof. Lunge (19), Dr. Lüddecke, Dr. v. Gruber, Dr. Preissler, Prof. v. Marx u. A.

Dr. Ferd. Fischer, Hannover, Schriftführer,

Dr. F. Hartmann, Hannover, d. Stellvertreter u. Schatzmeister.

Vorstandsrath:

Dr. P. W. Hofmann, Ludwigshafen,

Dr. R. Kayser, Nürnberg,

Dr. H. Precht, Stassfurt.

Damit waren die geschäftlichen Angelegenheiten erledigt. Es folgte die Mittheilung:

Über Analysen mit gewogenem Filter, von Prof. Dr. Rüdorff (s. nächstes Heft). Dann

Prof. G. Lunge über

Einige Verbesserungen der analytischen Methoden für die Schwefelsäure- und Sodafabrikation.

Im Jahre 1883 hatte ich im Auftrage des Vereins deutscher Sodafabrikanten ein „Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation“ herausgegeben, welches principiell immer nur eine analytische Methode bez. Gehaltstabelle für jeden Fall enthielt, um im Falle von Meinungsverschiedenheiten zwischen Verkäufern und Käufern einen sicheren Anhalt für den zur Entscheidung berufenen Chemiker zu liefern. Die Verantwortlichkeit der Auswahl unter den verschiedenen Methoden lag dabei nicht allein auf meinen Schultern, da eine (auf dem Titelblatt aufgeführte) Commission jenes Vereins, unter Vorsitz von Herrn Director Stroof in Frankfurt a. M., die Methoden gründlichst mit mir durchberathen hatte. Verschiedene derselben hatten allerdings zu diesem Zwecke in meinem Laboratorium neu

ausgearbeitet werden müssen; es mussten auch einige neue Gehaltstabellen und namentlich durch eine grosse Anzahl von Versuchen der Einfluss verschiedener Temperaturen auf dieselben festgestellt werden.

Das in dem „Taschenbuch“ befolgte System, immer nur eine Methode zu geben und diese mit möglichster Knappheit, aber so klar und deutlich als möglich zu beschreiben, scheint sich auch bewährt zu haben, nicht nur in Deutschland, sondern auch in England. Die englische Ausgabe, für deren Veranstaltung ich mich der hochgeschätzten Mitwirkung von Dr. Ferdinand Hurter in Widnes erfreuen konnte, ist in der That schon vor der deutschen erschöpft worden, und trat die Nothwendigkeit einer neuen Auflage an uns heran. Hierbei musste selbstverständlich daran gedacht werden, die inzwischen an's Licht gekommenen Irrthümer der ersten Auflage (deren Zahl sehr gering ist) zu verbessern, neu aufgekommene Methoden, wenn sie den früher aufgenommenen entschieden überlegen waren, statt dieser einzuführen, und neu aufgetauchte analytische Bedürfnisse zu befriedigen, ohne andererseits unnöthigerweise an den in der ersten Auflage vorgeschriebenen Methoden, die sich nun schon durch siebenjährigen Gebrauch eingeführt haben, zu rütteln, wo kein wirklicher Vortheil daraus ersichtlich war. Es sei nun zu Nutz und Frommen der Besitzer der deutschen Ausgabe, sowie aller an dieser Sache Interessirten, das Wesentlichste der neu einzuführenden Methoden hier aufgeführt, wobei auch einerseits auf schon Beschriebenes hingewiesen wird, andererseits noch nicht ganz durchgearbeitete Vorschläge zur Erwähnung kommen.

Der grösste Theil des Nachfolgenden ist in meinem Laboratorium, häufig unter Mitwirkung von namhaft gemachten Assistenten, ausgearbeitet worden; in einigen Fällen ist die Anregung von ausserhalb gekommen, wie auch stets angeführt werden wird. Ich halte mich bei der Aufzählung der Methoden u. s. w. an die Eintheilung des „Taschenbuches“.

1. Brennmaterialien und Feuerungen.

Hier sei nur angeführt, dass zur Zuggemessung statt des Fletcher'schen Äther-Anemometers sehr gut eines der neueren Differential-Anemometer, von Seger, König u. A., angewendet werden kann. Ferner sei auf die von mir in d. Z. 1889 S. 240 entwickelte einfache Formel zur Berechnung des Nutzeffectes aus der Kohlensäurebestimmung im Rauchgase hingewiesen.

II. Schwefelsäurefabrikation.

Es sei darauf verwiesen, dass die von Jannasch und Richards als ungenau angegriffene Methode des Taschenbuchs zur Analyse von Schwefelkies sich als vollständig richtig erwiesen hat, was auch von Herrn Prof. Jannasch selbst anerkannt worden ist, so dass gerade diese Polemik zur Befestigung der Methode ungemein beigetragen hat (vgl. d. Z. 1889, 473). Für die Analyse der Abbrände hat sich das Verfahren von Watson in meinem Laboratorium als das zugleich einfachste und beste bewährt (d. Z. 1889, 239).

Für die Gasanalysen im Betrieb der Schwefelsäurefabrikation habe ich nun einige nicht unwichtige Verbesserungen vorzuschlagen, in erster Linie für die Analyse der Kiesofen-Röstgase. Bekanntlich wird allenthalben der Schwefeligsäuregehalt der Röstgase nach der Reich'schen Methode mittels Durchleiten durch ein bestimmtes Volum Jodlösung bis zur Entfärbung ermittelt und ist auch nur diese Methode im „Taschenbuch“ aufgenommen. Seitdem es aber von vielen Seiten festgestellt worden ist, dass die Röstgase einen manchmal bis nahe an 10 Proc. ihres Schwefelgehaltes steigenden Procentgehalt an Schwefelsäureanhydrid zeigen, muss man doch die Reich'sche Probe für zu ungenau erklären. Es kann dabei leicht vorkommen, dass ein Röstgas für schlechter als ein anderes gehalten wird, weil es weniger Jodlösung verbraucht, während es in Wirklichkeit besser ist, aber eben mehr SO_3 enthält, welches nicht auf Jod einwirkt. Ich möchte daher vorschlagen, die Jodlösung fallen zu lassen und statt dessen die Gesamtsäure mittels Durchleiten durch Natronlauge zu bestimmen. Hierbei kommt es aber ungemein auf den zu wählenden Indicator an. Dieser muss unbedingt ebenso auf SO_2 wie auf SO_3 einwirken; sonst kommen natürlich ganz undeutbare Ergebnisse heraus. Nun ist es durch verschiedene Untersuchungen bekannt (insbesondere Thomson, Chem. News 47, 136 und Lunge, Dingl. 250, 531¹⁾), dass bei Methylorange der Farbumschlag genau dann eintritt, wenn die Verbindung NaHSO_3 gebildet ist, bei Phenolphthalein, wenn die Verbindung Na_2SO_3 entstanden ist. Lackmus und andere Indicatoren geben dazwischliegende, meist der ersten Grenze sich nähernde Resultate. Da es aber verlangt werden muss, dass 1 Mol. SO_2 genau so wie 1 Mol. SO_3 einwirkt, so kann man nur Phenolphthalein als Indicator wählen. Es

¹⁾ Viel später, ohne Erwähnung der früheren Arbeiten, bestätigt von Blarez (C. r. 103, 69).

kam dann noch weiter in Betracht, ob die Absorption der Säuren durch sehr verdünnte Natronlauge bis zur Sättigung derselben genügend leicht und schnell durchzuführen ist und ob etwa auch der Apparat von Reich zu diesem Zwecke geändert werden müsste.

Ich habe nun zunächst eine Anzahl von Laboratoriumsversuchen durch Herrn Marchlewski anstellen lassen, wobei wir uns aber auf Mischungen von Schwefeldioxyd mit Luft beschränken mussten. Schon dann hat es Schwierigkeiten, ein einigermassen gleich bleibendes Gemisch zu erhalten; doch gelingt dies mittels eines von der Firma Heinrich Hirzel für mich construirten Gasbehälters, bei welchem die Berührungsfläche zwischen Gas und Sperrwasser eine äusserst geringe ist und bei schnellem Arbeiten mehrere Bestimmungen hintereinander gemacht werden können, ohne dass sich der Gehalt des Gases an SO_2 irgend erheblich änderte. Es stellte sich nun bald heraus, dass die Absorption der SO_2 doch nicht ganz augenblicklich stattfindet, und dass der Apparat, wie auch das Verfahren ein wenig abgeändert werden müssen.

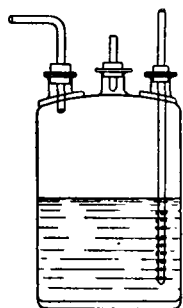


Fig. 230.

Statt der einfachen Flasche des Reich'schen Apparates wende ich eine aus Fig. 230 deutlich ersichtliche Absorptionsflasche an. Das Gaseintrittsrohr ist unten geschlossen und unterhalb des Spiegels der Flüssigkeit mit vielen nadelfeinen Öffnungen durchbohrt, so dass das Gas, statt immer in einer grossen Blase in vielen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit streichen muss. Man hat diese Vorrichtung schon zum Waschen von Gasen, meines Wissens aber noch nicht für den vorliegenden Zweck angewendet. Die von uns benutzte Flasche fasste 410 cc und wurde beschickt mit 230 cc Wasser, 10 cc einer $\frac{1}{10}$ Norm.-Natronlauge und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung. Das Durchsaugen des Gases wurde nicht in der sonst vorgeschriebenen Weise ohne Absetzen vorgenommen, sondern vielmehr nach Durchsaugen einer gewissen Menge, welche jedenfalls weit geringer als der freie Raum der Flasche war, innegehalten, etwa $\frac{1}{2}$ Minute geschüttelt, wieder mehr Gas durchgesogen u. s. f. Namentlich zuletzt ist längeres Schütteln notwendig, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist, wozu man sich am besten einer weissen Unterlage bedient. Es wurden übrigens später noch

absichtlich eine Anzahl von Versuchen bei Zwieliicht und künstlicher Beleuchtung vorgenommen, um sich den in Fabriken vorkommenden Fällen anzunähern. Dabei stellte sich heraus, dass auch unter diesen Umständen das Phenolphthalein in Bezug auf Empfindlichkeit von keinem anderen Indicator übertroffen wird. Bei sämtlichen Versuchen wurde nach Entfärbung der Absorptionsflüssigkeit ein einziger Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zugesetzt, wobei jedesmal sofortige Rosafärbung eintrat, was die Richtigkeit des Versuches erwies. Mehrmals wurden auch mehrere Versuche hintereinander in demselben Gefäss ausgeführt, indem man nach Entfärbung der Flüssigkeit 10 cc der $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zusetzte und von Neuem Gas durchsog; die Ergebnisse waren auch hier vollkommen zufriedenstellend.

In den folgenden Versuchen ist der Procentgehalt des Gases nach der Formel $\frac{100n}{n+m}$ berechnet, wobei $n = 11,14$ cc, m das auf 0° und 760 mm reducirte Volum des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers bedeutet. Es wurden 5 Gasmischungen (A—E) von verschiedener Concentration angewendet und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

A.		
1. $m = 274$;	entspricht	3,90 Volumprocent SO_2
2. $m = 271$;	-	3,94 -
B.		
1. $m = 262$;	entspricht	4,07 Volumprocent SO_2
2. $m = 263$;	-	4,06 -
C.		
1. $m = 236,5$;	entspricht	4,49 Volumprocent SO_2
2. $m = 238$;	-	4,47 -
3. $m = 236,5$;	-	4,49 -
D.		
1. $m = 131$;	entspricht	7,83 Volumprocent SO_2
2. $m = 133$;	-	7,73 -
3. $m = 130$;	-	7,81 -
E.		
1. $m = 122$;	entspricht	8,44 Volumprocent SO_2
2. $m = 124$;	-	8,24 -

Durch diese Versuche war es dargethan, dass man nach der beschriebenen Methode übereinstimmende und somit brauchbare Ergebnisse erhält. Es handelte sich nun darum, ob sich dies auch bei Fabrikgasen bestätigte und namentlich darum, ob ein wesentlicher und bleibender Unterschied zwischen der Natron- und der Jodmethode herauskäme. Auf mein Ersuchen hat Hr. Dr. Nötzli mehrere Versuchsreihen in der Chemischen Fabrik Aussig mit Bleikammerngasen ausgeführt, in der Art, dass die Gase mittels eines Schenkelrohres immer gleichzeitig durch $\frac{1}{10}$ N.-Natron und durch $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung gesaugt und die ausgeflossenen Wassermengen bestimmt wurden. Eine Beobachtung von

Thermometer und Barometer fand bei diesen Versuchen nicht statt, wie dies wohl auch selten in Fabriken geschieht und sind deshalb die abgesaugten Volumina nicht auf 0° und 760 mm reducirt, der Procentgehalt daher auch ungenau, aber doch untereinander vollkommen vergleichbar. Die Beobachtungen zeigen die Ergebnisse der hinter einander vorgenommenen Proben, bei denen natürlich die Beschaffenheit der Gase nicht die gleiche blieb; aber die auf einer Linie stehenden Proben waren immer gleichzeitig abgesaugt.

A.		
	Natron- lauge	Jodlösung
Wasser ausgefl. f. 10 cc	134 cc	154 cc
-	136 -	148 -
-	146 -	160 -
-	158 -	170 -
-	169 -	183 -
Mittel	149 cc	163 cc
entsprechend	7,0	6,4 Vol.-Proc. SO ₂ .

B.		
	Natron- lauge	Jodlösung
Wasser ausgefl. f. 10 cc	164 cc	175 cc
-	136 -	148 -
-	122 -	130 -
-	101 -	112 -
-	98 -	105 -
-	95 -	103 -
Mittel	119 cc	128 cc
entsprechend	8,6	8,0 Vol.-Proc. SO ₂ .

C.
50 cc Normallösung auf einmal angewendet

Natronlauge	Jodlösung
644 cc Wasser	684 cc
8,0 Vol.-Proc. SO ₂	7,5 Vol.-Proc. SO ₂ .

Es ist ganz deutlich, dass in jedem einzelnen Falle die Natronlauge mehr Säuren (die hier alle auf SO₂ berechnet sind) als die Jodlösung anzeigt. Um aber doch noch sicherere quantitative Ergebnisse zu bekommen, veranlasste ich Herrn Dr. Nötzli, noch einen besonderen Versuch zu machen, bei welchem die Temperatur im Aspirator und der Barometerstand beobachtet wurden, und nach welchem die Säuren (durch Jod) sämmtlich in Schwefelsäure übergeführt und gewichtsanalytisch bestimmt wurden, so dass wir hier alle Elemente der Rechnung besitzen. Angewendet wurden je 50 cc $\frac{1}{10}$ N.-Natron und $\frac{1}{10}$ N.-Jod und Kiesofengase (ohne Salpetersäure) gleichzeitig durch beide durchgezogen. Die Temperatur im Aspirator war 34° (derselbe stand dicht bei einem grossen Gasrohr), der Barometerstand 740 mm. Zur Entfärbung der mit Phenolphthalein versetzten Natronlauge musste man 650 cc Wasser auslaufen lassen; die Flüssigkeit ergab nach der Oxydation mit Jod durch Gewichtsanalyse: 0,1963 g SO₃. Zur Ent-

färbung der Jodlösung verbrauchte man 684 cc Wasser; die Gewichtsanalyse ergab dann: 0,2047 g SO₃. Die Rechnung stellt sich nun wie folgt:

$$\begin{aligned} & a) 650 \text{ cc von } 34^\circ \text{ u. } 740 \text{ mm} = 532 \text{ cc v. } 0^\circ \text{ u. } 760 \text{ mm} \\ & \quad \text{Dazu das Vol. d. SO}_2 = 56 - \\ & \quad \text{Ursprüngl. vorhand. Gas} = 588 \text{ cc} \\ & \text{oder } \frac{55,7 \times 100}{588} = 9,47 \text{ Vol.-Proc. SO}_2 + \text{SO}_3 \\ & \quad \text{(letztere als SO}_2 \text{ berechnet).} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & b) 684 \text{ cc von } 34^\circ \text{ u. } 740 \text{ mm} = 560 \text{ cc v. } 0^\circ \text{ u. } 760 \text{ mm} \\ & \quad \text{Dazu für SO}_2 = 56 - \\ & \quad \quad \quad 616 \text{ cc} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{oder } \frac{55,7}{616} = 9,04 \text{ Vol.-Proc. SO}_2 \\ & \quad \text{also } 0,43 \text{ Vol.-Proc. SO}_2 \text{ in Form von SO}_3 \\ & \quad \quad \quad 9,47 \end{aligned}$$

Wenn nun 588 cc ursprüngliches Gas, nach Oxydation aller SO₂, im Ganzen 0,1963 SO₃ lieferten, so müssten 616 cc Gas liefern: $\frac{616 \times 0,1963}{588} = 0,2056$. Wirklich gefun-

den in der Jodlösung: 0,2047 SO₃, also eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung.

Diese Berechnung zeigt zugleich, wie grosse Fehler häufig bei den Fabrikanalysen durch Vernachlässigung von Temperatur und Luftdruck begangen werden. Auch bei den obigen Bestimmungen ist noch immer ein kleiner Fehler, da eigentlich die (mir unbekannte) Wasserhöhe in der Aspiratorflasche vom Barometerstand abgezogen werden sollte; doch kann dieser Fehler, dessen Vermeidung natürlich etwas höhere Procentigkeiten in beiden Fällen ergeben haben würde, das Gesamtergebnis nicht merklich beeinflusst haben.

Es sei übrigens darauf aufmerksam gemacht, dass Ferd. Fischer schon früher (Dingl. 258, 28) vorgeschlagen hat, die Reich'sche Probe durch eine Bestimmung der Gesamtsäuren zu ersetzen, freilich auf ganz anderem Wege, nämlich mittels des von ihm angegebenen Apparates für Gasanalyse unter Benutzung von Mineralöl als Sperrflüssigkeit. Hierbei wird die Menge der Säuren durch die bei Einwirkung von Natronlauge entstehende Volumecontraction gemessen, und kann gleich darauf die Bestimmung des Sauerstoffs in demselben Apparat folgen. Ich für meinen Theil möchte doch nicht den grossen Vortheil aufgeben, der bei der Reich'schen Methode darin liegt, dass man überhaupt gar keine Sperrflüssigkeit braucht, indem die Säuren herausgenommen werden, ehe die Gase mit der Flüssigkeit des Aspirators in Berührung kommen. Auch kann man dabei weit grössere Gasvolumina als im sog. Orsat-Apparate in Arbeit nehmen und entsprechend grössere

Genauigkeit erzielen. Ich habe bisher noch kein Mineralöl gefunden, das gegen SO_2 (und SO_3) ganz indifferent gewesen wäre.

Es sei mir hier gestattet, auch noch eine andere Methode zur Prüfung der Pyritofen-Röstgase zu erwähnen, mit der ich mich seit Jahren beschäftigt habe, ohne sie aber bisher praktisch durchführen zu können. Ich möchte nämlich vorschlagen, den Gehalt der Röstgase und Säuren durch ihr specifisches Gewicht zu ermitteln. Wir haben es mit einem Gasgemenge zu thun, welches eine fast constante Menge von Stickstoff, eine um wenig Procente hin und her schwankende Menge von Sauerstoff und eine gewisse Menge von Säuren des Schwefels enthält. Wir wollen bei unseren weiteren Betrachtungen davon absehen, dass das specifische Gewicht von SO_2 und SO_3 in Dampfform natürlich verschieden ist; dieser Unterschied liegt bei der an sich nicht bedeutenden Menge der SO_3 innerhalb der sonstigen Fehlerquellen und kommt hier um so weniger in Betracht, als es sich bei meinem Vorschlage um eine Methode handelt, welche nimmermehr mit einer eigentlichen Analyse an Genauigkeit wird concurren können, welche dies aber reichlich durch die Augenblicklichkeit der Beobachtung und noch mehr dadurch ersetzt, dass man eine solche Methode zu einer continuirlichen graphischen Controle des Röstprocesses würde verwenden können.

Wenn wir Luft = 1 setzen, so ist die Gasdichte des Stickstoffs = 0,9714, diejenige des Sauerstoffs = 1,1056. Wird nun ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefeldioxyd ersetzt, dessen Gasdichte = 2,247 ist, so muss das specifische Gewicht des Gemisches steigen, z. B. für ein Gemenge von

$$79 \text{ N} = \frac{79}{100} \times 0,9714 = 0,7675$$

$$13 \text{ O} = \frac{13}{100} \times 1,1056 = 0,1437$$

$$8 \text{ S} = \frac{8}{100} \times 2,247 = 0,1798$$

auf 1,0910

Dagegen bei

$$79 \text{ N} = \frac{79}{100} \times 0,9714 = 0,7675$$

$$15 \text{ O} = \frac{15}{100} \times 1,1056 = 0,1658$$

$$6 \text{ S} = \frac{6}{100} \times 2,247 = 0,1348$$

nur auf 1,0681

Einem Unterschiede von 2 Volumproc. SO_2 entspricht also eine Verschiedenheit von 0,023 im spec. Gew., das heisst, Unterschiede von 1 Proc. SO_2 zeigen sich in der

zweiten, solche von 0,1 Proc. SO_2 in der dritten Decimale der Gasdichte.

Die erste Idee, die Verschiedenheit der Gasdichte zu analytisch-chemischen Operationen zu benutzen, rührt meines Wissens von Friedr. Lux in Ludwigshafen her, dessen „Gaswage“ sich dafür ganz vorzüglich eignet, sofern man mit nicht corrosiven Gasen zu thun hat. Diese Methode ist in der That bei der Leuchtgasanalyse schon mit Vortheil benutzt worden. Ich habe mich nun schon seit längerer Zeit mit Herrn Lux über die Construction einer für den vorliegenden Zweck tauglichen Gaswage zu verständigen gesucht, die allerdings wegen der Beschaffenheit der Kammerngase dem Constructeur eine ziemlich schwierige Aufgabe stellt. Bis jetzt ist eine Gaswage für unseren Zweck noch nicht zu Stande gekommen; es steht aber zu hoffen, dass Herr Lux die technischen Schwierigkeiten noch überwinden wird. Dann muss freilich die weitere Aufgabe gelöst werden, den Apparat zu einem continuirlichen, von Temperatur- und Druckschwankungen nicht merklich beeinflussten zu machen, so dass der Betriebsführer jeden Augenblick durch blossen Anblick der Wage die Procentigkeit des Röstgases ablesen kann; ist dies einmal gelungen, so wird eine photographische Registrirung der Resultate keine Schwierigkeit machen und wird man jeden Tag eine graphische Aufzeichnung des Ganges des Röstprocesses vor sich haben. Dies müsste unbedingt ausserordentlich zur Sicherung eines regelmässigen Betriebes beitragen.

Der mir vorschwebende Zweck wird vielleicht mit Hilfe der von Friedrich C. G. Müller ersonnenen neuen Methode zur Bestimmung von Gasdichten (vgl. S. 513 d. Z.) erreicht werden. Diese Methode beruht darauf, dass man Gas durch ein 1,2 m hohes senkrechtes Rohr ausströmen lässt, welches unten mit einem horizontalen, sehr schwach nach unten gebogenen Glasrohre in Verbindung steht. Letzteres enthält als Index eine kleine Äthersäule, wodurch es, mit Hinzunahme einer Gradtheilung, zu einem Manometer wird. Statt dessen kann man natürlich auch andere Manometer anwenden. Es liegt auf der Hand, dass die 1,2 m hohe Gassäule auf den Boden des Rohres einen im Verhältniss zu ihrem specifischen Gewicht stehenden Druck ausüben wird, wodurch der Ätherindex im Manometer beeinflusst wird, wenn dieses andererseits mit der atmosphärischen Luft in Verbindung steht. Man bringt nun mit Hilfe von Wasserstoff oder Kohlensäure eine empirische Graduierung an und kann dann z. B. bei einem

Manometer von 0,6 m Länge für die zweite Decimalstelle des specifischen Gewichts noch Ausschläge von 2 mm bekommen, so dass man selbst die dritte Decimale noch gut schätzen kann. Mit Hilfe genauerer Manometer, optischer Vorrichtungen u. dgl. kann man noch grössere Genauigkeit erreichen. Die Müller'sche Methode ist dem Princip nach nicht anfechtbar, muss aber noch im Einzelnen weiter ausgebildet werden, wie ich mich durch längeren Briefwechsel mit demselben überzeugt habe; ich beschränke mich daher zur Zeit darauf hinzuweisen, dass auch diese Methode zu der von mir vorgeschlagenen Analyse der Röstgase mittels des specifischen Gewichtes angewendet werden kann.

tionsmittel bessere Ergebnisse liefere. Die hierzu nöthigen, ziemlich umfangreichen Arbeiten sind von Herrn Leo Marchlewski mit aller wünschenswerthen Geduld und Umsicht ausgeführt worden. Es seien hier nur die Endergebnisse davon angeführt.

Was zunächst die Vergleichung verschiedener Formen von Absorptionsgefässen betrifft, so wurden von vornherein alle zu einfachen und rohen Apparate, andererseits aber auch alle Apparate ausgeschlossen, welche nur auf Rückwägung eingerichtet sind, und deren Inhalt man nicht leicht vollkommen ausleeren und nachspülen kann. Damit fielen alle Formen von Liebig'schen Kaliapparaten u. dgl. ausser Betracht, da im vorliegenden Falle die Flüssigkeiten

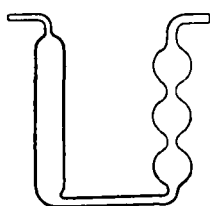


Fig. 231.

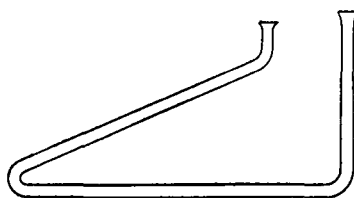


Fig. 232.



Fig. 234.

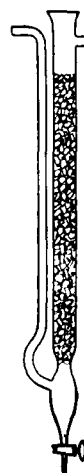


Fig. 233.

III. Analyse der Kammer-Austrittsgase.

Die Analyse der Austrittsgase aus den Bleikammern kann ebenfalls in einigen Einzelheiten verbessert werden. Zunächst sind die Vorschriften des englischen Sodafabrikantenvereins zur Bestimmung der Gesamt-Acidität (S. 96 des „Taschenbuchs“) sehr zu vereinfachen, wenn man auch hier das oben beschriebene Verfahren mit Natronlauge und Phenolphthalein anwendet, wie sich dies auch in der Praxis schon bewährt hat. Weiterhin aber fand ich es für nöthig, die Methoden zur Bestimmung des Stickoxyds in den Austrittsgasen einer Revision zu unterziehen, da viele Erfahrungen darauf hindeuteten, dass diese Bestimmung, wie sie bisher ausgeübt wurde, eine gar zu ungenaue ist und erhebliche Verluste aus dieser Quelle übersehen werden können. Hierzu war es erforderlich, erstens die verschiedenen Vorrichtungen zur Aufnahme von Absorptionsflüssigkeiten mit einander zu vergleichen, zweitens sich zu überzeugen, ob statt des Chamäleons vielleicht ein anderes Absorp-

bez. ein Theil derselben nachträglich analysirt werden müssen. Zur Untersuchung kamen: 1. Mitscherlich'sche Röhren (Fig. 231), 2. Pettenkofer'sche Röhren in der vom Verfasser abgeänderten Form (Fig. 232), 3. Winkler'sche Schlangentröhren, die man ja auch als eine Abänderung der Pettenkofer'schen ansehen kann, 4. Perlenröhren (Fig. 233), 5. Kuglröhren mit 10 Kugeln in der Fig. 234 dargestellten Form.

Von den Mitscherlich'schen Röhren wurden je drei hintereinander angewendet, von den übrigen Apparaten je zwei. Das Ergebniss war, dass die Mitscherlich'schen Röhren weitaus am schlechtesten absorbiren; bei Gemischen von 1 NO auf 100 CO₂ z. B. verbrauchte die erste Vorlage von 25 cc 0,6 cc, die zweite 0,14, die dritte nochmals 0,14 cc; man müsste jedenfalls eine ganze Anzahl solcher Röhren hintereinander brauchen und könnte sich auf eine einzige nie verlassen. Diese Röhren sind also nicht zu empfehlen. Weit bessere Ergebnisse erhält man schon mit der Pettenkofer'schen Röhre. Hier

wurden z. B. durch ein 1 Proc. NO haltendes Gas bei 50 cc Chamäleonfüllung 6,1 cc Chamäleon verbraucht, in dem darauf folgenden Absorptionsapparate nur noch 0,14 cc. Nicht ganz so gut war die Arbeit mit einer ebenfalls 50 cc Chamäleon fassenden Winkler'schen Glasschlange; während in dieser 6,2 cc verbraucht wurden, blieben für den zweiten Apparat doch noch 0,34 cc zurück. In beiden Fällen ist also durch einen einzigen Absorptionsapparat noch keine vollkommene Wirkung zu erreichen.

Dagegen stellte es sich heraus, dass sowohl die Perlenröhre (Fig. 233) als auch die Zehnkugel-Röhre (Fig. 234) das in dem durchgeleiteten Gase enthaltene Stickoxyd (1 NO auf 100 CO₂) vollständig absorbirten, so dass in dem weiter vorgelegten Apparate nichts mehr aufgenommen wurde. Beide Apparate sind mithin den vorher genannten unbedingt vorzuziehen; von diesen beiden ist aber wieder die Kugelhöhre (Fig. 234) der bessere Apparat, weil sich der Inhalt derselben leichter entleeren und nachspülen lässt als bei der Perlenröhre, bei der manchmal schwer abzuwaschende Krusten auf den Perlen auftreten und überhaupt keine vollkommene Sicherheit vorhanden ist, dass beim Ausspülen alle Perlen erreicht werden.

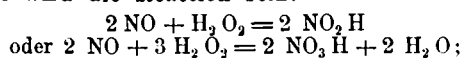
Schliesslich sei noch erwähnt, dass zur Prüfung darauf, ob wirklich alles NO absorbirt war, dem Austrittsgase Luft beigegeben und dasselbe auf höhere Stickoxyde untersucht wurde. Anfangs geschah dies durch Jodkalium-Stärke-Lösung; diese musste aber aufgegeben werden, weil sie sich, jedenfalls durch die massenhaft durchgeleitete Kohlensäure, immer während des Versuches bläute, auch wenn gewiss keine salpetrige Säure vorhanden war.

Es wurde daher das von Ilosvay und mir abgeänderte Griess'sche Reagens (α -Naphthylamin + Sulfanilsäure, vgl. d. Z. 1889, 666) angewendet und gefunden, dass dasselbe auch bei den möglichst vollkommenen Apparaten immer noch schwach geröthet wurde, aber doch so unbedeutend, dass man dies für die meisten Zwecke wird vernachlässigen können.

Die Untersuchungen erstreckten sich weiterhin darauf, ob etwa ausser dem von mir früher empfohlenen und vielfach angewendeten stark angesäuerten Chamäleon noch andere Methoden zur Absorption und Bestimmung des Stickstoffs zu empfehlen seien. Das Chamäleon hat einen, allerdings mehr scheinbaren Übelstand, nämlich dass sich darin, besonders bei warmen Gasen, Niederschläge von Mangandioxydhydrat bilden. Die Genauigkeit des Verfahrens wird hierdurch je-

doch nicht beeinträchtigt. Wenn man, wie es doch nothwendig ist, die Flüssigkeit mit saurer Eisenvitriollösung von bekanntem Wirkungswerth übersättigt, so lösen sich jene Schlammtheilchen wieder auf und können auf demselben Wege auch da, wo sie inwendig an den Wänden der Absorptionsapparate haften, abgelöst werden, indem man einen Theil der Ferrosulfatlösung in diese hineinbringt. Das Endergebniss ist genau dasselbe wie in den Fällen, wo kein Niederschlag entstanden war. Man könnte aber doch ein empfindlicheres und sichereres Absorptionsmittel als Chamäleon wünschen, und wurden deshalb folgende zwei Methoden geprüft.

Wasserstoffsuperoxyd ist mehrfach zur Absorption von NO vorgeschlagen und in England vielfach verwendet worden. Dabei wird die Reaction sein:



bei überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd wird jedenfalls letzteres eintreten. Man kann also die Menge des zurückgehaltenen Stickoxyds durch acidimetrische Bestimmung im Wasserstoffsuperoxyd ermitteln.

Ein Vorversuch zeigte, dass Wasserstoffsuperoxyd auch bei längerem Durchleiten von Luft nichts abgibt, was den Titer einer vorgelegten Chamäleonlösung veränderte. Es wurden dann eine Anzahl von Versuchen angestellt, bei denen Gemenge von Stickoxyd und Kohlensäure erst durch ein mit Wasserstoffsuperoxyd beschicktes Perlenrohr (Fig. 233) und dann durch eine Mitscherlich'sche Vorlage mit Chamäleonlösung hindurchstreichen mussten. Die Versuche wurden ganz wie die oben beschriebenen mit Chamäleon ausgeführt, bei denen es sich herausgestellt hatte, dass alles NO in dem Perlenrohr zurückgehalten wurde, wenn dieses mit Chamäleon beschickt war. Im gegenwärtigen Falle aber, wo das Perlenrohr Wasserstoffsuperoxyd enthielt, zeigte es sich, dass dieses das Stickoxyd nur ganz unvollkommen zurückhielt und zwar sowohl dann, wenn man es im käuflichen (sauren) Zustande verwendete, als auch dann, wenn man es alkalisch gemacht hatte. Immer fanden sich von der darauf folgenden Chamäleonlösung ganz bedeutende Mengen reducirt. Es ist unnöthig, die Einzelergebnisse dieser verfehlten Versuche anzuführen; das Endergebniss ist, dass Wasserstoffsuperoxyd ein schlechtes und für analytische Zwecke überhaupt zu verwerfendes Absorptionsmittel für Stickoxyd ist.

Ich war nun schon früher auf den Gedanken gekommen, ob man nicht Stickoxyd in der Art bestimmen könne, dass man es

durch concentrirte Salpetersäure durchstreichen lasse, welche dadurch zu salpetriger Säure reducirt wird. Letztere liesse sich dann durch Chamäleon oder nitrometrisch bestimmen. Noch besser als concentrirte Salpetersäure musste natürlich ein Gemenge von dieser mit Schwefelsäure sein, da dann die salpetrige Säure als Nitrosylschwefelsäure fixirt wird. Vor Jahren angestellte Versuche hatten gezeigt, dass unter diesen Umständen erhebliche Mengen von Salpetersäure durch den Luftstrom mit weggeführt werden, und es musste zuerst ermittelt werden, wie man diese am besten zurückhält. Die Versuche des Herrn Marchlewski zeigten, dass dies am besten durch titrirte Natronlauge geschieht, welche nach dem Versuche zurücktitirt wird, um die Menge der entwichenen Salpetersäure zu ermitteln. Bei den Hauptversuchen wurde mithin das Gemenge immer erst durch das in einer Zehnkugelhöhre (Fig. 234) befindliche Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, alsdann durch titrirte Natronlauge und zuletzt durch angesäuertes Chamäleon geleitet. Letzteres geschah bei unseren Versuchen zur Controle dafür, ob die Absorption von NO in der Kugelhöhre vollständig gewesen war. Die Bestimmung des NO selbst erfolgte stets dadurch, dass auf nitrometrischem Wege die Zunahme an Stickstoffsäuren ermittelt wurde. Ich sehe von einer Mittheilung der einzelnen Analysenzahlen ab und gebe nur das Endergebniss. Die Methode ist brauchbar, wenn man ein an Salpetersäure sehr reiches Säuregemisch anwendet; alsdann gehen nur noch kleine, aber doch noch bestimmbare Mengen von NO an das Controlrohr mit Chamäleon über. Aber die Absorption ist doch nicht so sicher und vollständig, wie bei Chamäleon, und zudem ist die Ausführung der Versuche viel umständlicher und zeitraubender, so dass ich die Salpetersäuremethode doch nicht empfehlen kann, sondern die Chamäleonmethode als die zur Zeit beste der bekannten Methoden für Bestimmung von Stickoxyd bezeichnen muss, immer unter Voraussetzung eines wirksamen Absorptionsapparates (s.o.).

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass für die Titerstellung des Chamäleons, für die Analyse von Braunstein und von Chlorkalk die von mir ausgearbeiteten gasvolumetrischen Methoden mit Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd (vgl. d. Z. 1890, 6 u. 136) eine sehr grosse Bequemlichkeit und Zeitersparniss ergeben, und jedenfalls zur Controle der anderweitigen Methoden äusserst nützlich sind. Auch ist es wohl kaum nöthig, noch beson-

ders zu betonen, dass alle Bestimmungen dieser Art durch das von mir angegebene Gasvolumeter, bei dem die Gasvolumen gleich im auf 0°, 760 mm und Trockenheit reducirten Zustand abgelesen werden (d. Z. 1890, 139), ausserordentlich erleichtert worden sind. Vor allem gilt dies auch für alle nitrometrischen Bestimmungen im eigentlichen Sinne, also in unserem Falle für die Analyse von Nitrose und Salpeter, für welche ich die Anwendung eines besonderen Reactionsgefässes der in der Z. 1890, 142 gezeigten Art nach längerer Erfahrung als äusserst bequem dringend befürworten möchte.

IV. Schwefelsäuretabellen.

Auf die von Isler und mir ausgeführte neue Bestimmung der Volumgewichte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration (S. 129 d. Z.) sei hier nur hingewiesen. Ähnliche Arbeiten sollen für Salzsäure und Salpetersäure ausgeführt werden; doch ist bisher die bedeutende, dafür nöthige Zeit noch nicht gefunden worden.

Nach Veröffentlichung unserer Arbeit erschien in dem Journal of the Chemical Society (57, 64 bis 185) eine ungemein ausführliche Arbeit von Pickering über die Volumgewichte von Schwefelsäuren bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen, welche zum Theil nicht unwesentlich von den von Isler und mir gefundenen Ergebnissen abweicht. Ich muss erklären, dass ich nicht den mindesten Grund dafür sehe, unsere Ergebnisse für weniger zuverlässig, als diejenigen von Pickering zu halten, trotzdem die letzteren dem Fernstehenden durch die grosse Anzahl der Beobachtungen und durch die angeblich bis auf die Tausendstel von Procenten getriebene Genauigkeit imponiren mögen. Letzteres ist vielmehr für mich ein bestimmter Grund, die Zahlenergebnisse von Pickering nicht anzunehmen. Alle seine hunderte von Beobachtungen beruhen auf der Analyse einer ihm von Messel gelieferten reinen Säure, aus welcher dann alle anderen Säuren durch Verdünnung ohne neue Analysen hergestellt sind. Die Grundanalyse ist aber nicht einmal von ihm selbst, sondern von einem Herrn Crompton angestellt worden, und über die dabei angewendeten Methoden ist nichts gesagt, als dass die Bestimmungen auf volumetrischem Wege, ausgehend von reinem Silber, gemacht worden seien. Man vergleiche damit die ganz genaue Darlegung der von mir mit meinen Schülern angewendeten Methoden (d. Z. S. 131 und Chem. Ind. 1883, S. 39). Dass die von Crompton angewendete Me-

thode nicht entfernt die Genauigkeit der unsrigen besass, welche uns bis auf $\pm 0,05$ Proc. stimmende Resultate ergab, geht daraus hervor, dass Crompton's Bestimmungen zwischen 99,704 und 99,962, also um 0,26 Proc. schwanken. Das hindert aber Pickering nicht zu behaupten, dass der Gehalt der durch Verdünnung dieser roh analysirten Grundsäure (also mit unvermeidlich neuen Fehlerquellen) erhaltenen Säuren, an denen er seine Beobachtungen anstellte, bis auf eine Einheit in der dritten Decimalstelle der Procente, also auf $\pm 0,001$ Proc., genau bekannt sei! Ich kaun ein solches Verfahren nicht als wissenschaftlich anerkennen, und keinesfalls zugestehen, dass die Angaben eines Chemikers, welcher dasselbe einschlägt, mehr Vertrauen als die meinigen verdienen. Ich muss deshalb auch die von H. D. Richmond ohne eigene Beobachtungen nach Pickering's Resultaten berechnete Tabelle (J. Chem. Ind. 1890, S. 479) für die specifischen Gewichte concentrirter Schwefelsäuren bei Seite lassen.

V. Sodafabrikation.

Zu den folgenden, die Sodafabrikation selbst betreffenden Zusätzen verdanke ich die Anregung Herrn Dr. F. Hurter in Widnes (dem Mitverfasser der englischen Ausgabe des Taschenbuches), der mich darauf aufmerksam machte, dass Methoden für die betreffenden Zwecke für den practischen Gebrauch sehr erwünscht seien.

a) Bestimmung des freien Kalks in der Sodaschmelze.

Diese Bestimmung ist von Wichtigkeit, weil ohne die Gegenwart einer gewissen Menge von Ätzkalk in der Rohsoda die Auslaugung der letzteren sehr unvollständig von statten geht. Es hat sich gezeigt, dass für diesen Zweck die Anwendung der Methode von Cl. Winkler (Bestimmung des Ätzkalks durch Oxalsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator) die besten Resultate ergibt, und sei im Folgenden das Verfahren beschrieben, wie es sich gerade für Rohsoda am besten eignet.

50 g einer Durchschnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich in einem Mörser zerrieben (in den Fabriken kann man manchmal mechanische Vorrichtungen für solche Zwecke herstellen), in einen Literkolben gebracht und mit lauwarmem, destillirtem Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden war, übergossen, wobei man gleich anfangs schüttelt und das Schütteln noch während zweier Stunden öfters fortsetzt. Ohne baldiges und gründ-

liches Schütteln bildet sich an dem Boden ein fester, später nicht mehr zu zertheilender Kuchen. Nach zwei Stunden füllt man den Kolben bis zur Marke an und entnimmt nun nach jedesmaligem gründlichem Durchschütteln Proben von je 5 cc zur Analyse. (Dieselbe Flüssigkeit ist für die übrigen Proben bei der Rohsoda zu brauchen.) Hierbei, wie auch bei der später zu beschreibenden Bestimmung des Gesamtkalks, bedient man sich nicht einer Pipette mit langer, dünner Ablaufröhre, welche sich zu leicht durch den Sodaschlamm verstopft, sondern einer Pipette, deren Gefäss sofort in die Auslaufspitze übergeht (Fig. 235), wie sie ja in jedem Laboratorium vorhanden sind. Man spritzt den aussen anhängenden Schlamm ab, entleert die Pipette in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt einen Überschuss von Chlorbaryumlösung und einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titirt nun mit $\frac{1}{5}$ Normal-Oxalsäure, bis die Röthung eben verschwunden ist. Die Einzelproben geben, wenn man immer gut durchschüttelt, durchaus übereinstimmende Zahlen.

Um mich zu überzeugen, ob der Ätzkalk hierbei wirklich vollständig gefunden wird, wurden eine Reihe von weiteren Proben angestellt, bei denen zu der Rohsodalösung vor dem Schütteln eine ziemlich grosse Menge neutrale Rohruckerlösung gesetzt worden war, um den Kalk besser in Lösung zu bringen. Die so erhaltenen Zahlen waren identisch mit den früher erhaltenen, so dass man die Zuckerlösung als ganz überflüssig weglassen kann.

b) Bestimmung des Gesamt-Natrons und Gesamt-Kalks in der Sodaschmelze.

Diese Bestimmung ist von Wichtigkeit, weil sie eine Controle darüber gewährt, dass die Mischungsverhältnisse beim Schmelzen die richtigen gewesen sind. Man bestimmt ja ohnehin schon jetzt das im Zustande von Na_2CO_3 , NaOH , Na_2S und Na_2SO_4 vorhandene Natron; am besten berechnet man alles dies auf Na_2SO_4 , um es nachher mit dem Kalk zu vergleichen. Auf das unlösliche oder sonst in kleinen Mengen anderweitig vorkommende Natron braucht man nicht zu achten, da es hier auf keine genaue Analyse, sondern nur auf Controle des Schmelzprocesses ankommt.

Erforderlich ist also nur die Bestimmung des Gesamtkalks, welche in folgender Weise erfolgen kann. Von der nach No. 1

hergestellten Flüssigkeit, die durch Behandlung von 50 g Rohsoda mit Wasser entsteht, werden ausser den dort beschriebenen, zur Bestimmung des freien Ätzkalks bestimmten Proben noch 2 oder 3 weitere Proben von je 5 cc genau in der dort beschriebenen Weise nach jedesmaligem gründlichem Schütteln herauspipettirt und dieselben wie folgt behandelt. Man versetzt sie in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit einigen Cubikcentim. concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, bis alle Gase ausgetrieben sind. Hierauf setzt man einen Tropfen Methylorange zu und neutralisirt ganz genau mit Natriumcarbonatlösung, bis die röthliche Farbe eben verschwunden ist. Nun setzt man von der (auf $\frac{1}{5}$ N. eingestellten) Natriumcarbonatlösung aus einer Bürette 30 bis 40 cc zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Jetzt ist aller Kalk als CaCO_3 gefällt; allerdings auch etwaiges Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, deren Menge aber so gering ist, dass sie für vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Man ermittelt nun das nicht verbrauchte Natriumcarbonat, indem man alles in einen 200 cc Kolben spült, bis zur Marke auffüllt, 100 cc abfiltrirt und mit $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Methylorange) zurücktitrirt.

Bei 4 so ausgeführten Versuchen waren 30 cc einer $\frac{1}{5}$ N.-Natriumcarbonatlösung verwendet und zum Zurücktitriren verbraucht worden: 16,5 — 16,5 — 16,6 — 16,5 cc $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure, also sehr gute Übereinstimmung. Das nicht verbrauchte Na_2CO_3 ist also $= 30 - 16,5 = 13,5 \text{ cc} = 0,135 \text{ g CaCO}_3$.

Nach Entnahme der für diese Proben bestimmten Flüssigkeitsmengen lässt man den Literkolben verstopft ruhig stehen, bis die Lauge klar geworden ist, und entnimmt nun die Proben für Bestimmung des kohlen-sauren, kaustischen, schwefelsauren Natrons und des Schwefelnatriums. Im vorliegenden Falle zeigte die klare Lösung noch einen Titer von 9,2—9,25—9,2 cc, also $= 0,0975 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ oder ursprünglich $0,130 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, wozu dann noch das als solches vorhandene, durch die Normalsäure nicht angezeigte Na_2SO_4 kommt.

Man wird bemerken, dass die hier vorgeschriebenen neuen Proben alle mit derselben Lösung von Sodaschmelze vorgenommen wurden, die man schon jetzt überall herstellt, und dass man nur vor dem Absetzen und Entnahme eines Theiles der klaren Lösung behufs der Proben auf Natronsalze eine Anzahl von trüben Proben zu entnehmen hat, um 1. den Ätzkalk, 2. den Gesamtkalk zu bestimmen. Durch

eine unbedeutend grössere Arbeit gewinnt man also bedeutend bessere Einsicht in den Betrieb.

Leider wird der Werth der unter No. 1 und 2 beschriebenen Proben durch die grosse Schwierigkeit oder eigentlich Unmöglichkeit, ein richtiges Durchschnittsmuster der Schmelze zu ziehen, sehr verringert.

Die für No. 1 und No. 2 angestellten Analysen sind von Herrn Alf. Werner ausgeführt worden.

c) Bestimmung des nutzbaren Natrons im Sodarückstand.

In dem Auslaugerückstand der Sodaschmelze ist neben dem hier nicht in Frage kommenden und nur selten bestimmten unlöslichen Natron stets auch noch etwas lösliches Natron vorhanden. Daneben kommt aber auch, in Folge der längeren Einwirkung von warmem Wasser auf das Schwefelcalcium, etwas Calciumsulphydrat oder andere lösliche und auf Säuren wirkende Kalkverbindungen vor. Allerdings muss man annehmen, dass solche löslichen Kalkverbindungen und kohlen-saures Natron nicht neben einander bestehen können, indem sich Calciumcarbonat niederschlägt und z. B. Natriumsulphydrat in Lösung gehen wird. Bei älteren Sodarückständen wird daneben noch sehr viel Calciumsulphydrat und Calciumpolysulfuret (auch Thiosulfat und dgl.) in Lösung sein können; auch bei frischen Rückständen aber wird gerade unter normalen Verhältnissen neben der auf Säuren wirkenden Soda auch noch eben solcher Kalk in Lösung sein können, während bei schlechter Auslaugung, wo also Überschuss von Na_2CO_3 vorhanden ist, gar kein Kalk in Lösung geht (wie dies in einem der bei dieser Gelegenheit untersuchten Fälle wirklich zutraf).

Obiges Verhältniss war ja längst bekannt, und war es notorisch, dass eine directe Titrirung des wässrigen Auszuges von Sodarückstand zu ganz unrichtigen Ergebnissen führt. Direct nachgewiesen habe ich dies in der „Chem. Ind.“ 1881, S. 372. In Folge davon wurde in das „Taschenbuch für Sodaindustrie“ (S. 134) ein Verfahren aufgenommen, bei dem der Wasserauszug mit Ammoniumcarbonat eingedampft, der Rückstand gegläht, mit Wasser aufgenommen und die Lösung titrirt wurde. Diese Methode ist etwas langwierig und dabei, wie mir zuerst von Herrn Dr. Hurter mitgetheilt wurde, unzuverlässig. Beim Eindampfen oxydirt sich nämlich etwas Schwefelnatrium zu Thiosulfat, welches später beim Titriren nicht mehr gefunden

wird. Hurter beschrieb mir die in den Lancashirer Fabriken übliche Methode: Behandlung des wässrigen Auszuges mit Kohlensäure, Kochen zur Zersetzung von Calciumbicarbonat, Filtriren und Titriren des Filtrats. Ich habe nun diese Methode durch Herrn R. Zalociecki untersuchen lassen mit folgendem Ergebnisse:

Gesammtalkalität des
wässrigen Auszugs
(also $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$) . . 45,3 cc $\frac{1}{5}$ N-Säure.
45,15 -
45,2 -

Nach einstündiger Behandlung mit Kohlensäure
(weniger genügt nicht) Kochen und Filtriren:

26,0 cc
26,2
26,3
26,15 *

Nach viertelstündigem Kochen mit Zinkcarbonat
und Filtriren:

26,1 cc
25,95
26,05
26,0

Das heisst: Man erhält in der That durch einstündige Behandlung mit Kohlensäure, Kochen und Titriren des Filtrats ganz genügend übereinstimmende Zahlen. Ganz zusammenfallend damit sind die Zahlen, welche man durch viertelstündiges Kochen mit Zinkcarbonat erhält, also noch schneller als oben. Wenn auch nicht behauptet werden kann, dass diese Zahlen den absoluten Gehalt an löslichem Natron darstellen, so wird man doch nach beiden zuletzt angeführten Verfahren vollständig genügend vergleichbare Resultate bekommen. Leider wird auch hier die Schwierigkeit, ein genaues Durchschnittsmuster zu ziehen, jeder Methode zu diesem Zwecke einen grossen Theil ihres Werthes rauben.

d) Bestimmung des nutzbaren Natrons in der kaustischen Soda des Handels.

Bekanntlich enthält die kaustische Soda mehrere Formen von Natronverbindungen, welche beim Titriren mit Normalsäure an diese gebunden und als nutzbares Natron angezeigt werden, sei es, dass man dieses als Na_2CO_3 , als Na_2O oder nach Descroizilles ausdrückt. Es sind dies ausser dem Ätznatron selbst: das Natriumcarbonat, Natriumsilicat und Natriumaluminat. Das Natriumcarbonat wird da, wo es auf grösste Genauigkeit und auf möglichstes Freisein von diesem Körper ankommt, abgezogen, indem man eine Bestimmung der Kohlensäure vornimmt und diese auf Na_2CO_3 berechnet (Taschenbuch, S. 146). Dagegen ist man allgemein, wenn auch wohl nur stillschwei-

gend, übereingekommen, das in Form von Silicat und Aluminat vorkommende Natron als Ätznatron in Rechnung zu stellen, weil erstens die in der Handelswaare vorkommenden Mengen dieser Verbindungen sehr gering sind und weil zweitens diese Natronverbindungen in fast allen practisch vorkommenden Fällen dieselbe Wirkung wie Ätznatron haben. Man erspart sich dadurch die ziemlich zeitraubende Bestimmung von Kieselsäure und Thonerde.

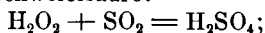
Es scheint nicht, als ob dieses Verfahren an sich von irgend welcher Seite angefochten werden sollte. Dagegen haben Cross und Bevan (J. Chem. Ind. 1889, S. 252) darauf aufmerksam gemacht, dass bei Anwendung von Methylorange als Indicator nicht nur, wie billig, das Na_2O des Natriumaluminats, sondern auch dessen Al_2O_3 von der Probesäure gesättigt werden muss, ehe die Rosafärbung eintritt, und dass hierdurch ein gewisser Fehler begangen wird. Abgesehen davon, dass Cross und Bevan, wie ich S. 300 d. Z. nachgewiesen habe, einen directen Fehler begehen, indem sie behaupten, dass der Farbenumschlag des Indicators bei dem Molecularverhältniss $2\text{Al}_2\text{O}_3 : 5\text{SO}_4\text{H}_2$, nicht bei $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{SO}_4\text{H}_2$, stattfindet, ist auch der von ihnen der Titrirung von kaustischer Soda mit Methylorange vorgeworfene Fehler stark übertrieben. Aus einer grossen Anzahl von Analysen, welche sich zum Theil in der Literatur finden, zum Theil von mir selbst angestellt worden sind, muss ich schliessen, dass in der jetzt im Handel vorkommenden kaustischen Soda die Menge der Thonerde entweder ganz unbestimmbar ist oder doch nie über 0,1 Proc. hinausgeht, also bei der Bestimmung des Natrons wirklich vernachlässigt werden darf. Es liegt dies daran, dass bei der Fabrikation dieser Waare schliesslich ein sehr hoher Temperaturgrad eingehalten wird, bei welchem die Verbindungen der Thonerde (und des Eisenoxyds) mit Natron wieder zerfallen und die Thonerde und das Eisenoxyd sich am Boden des Schmelzkessels absetzen. Zuweilen wird allerdings die braunrothe Masse, welche man vom Boden des Kessels ausschöpft und welche meist wieder in die Fabrikation zurückkehrt, als „Bodensatz“ (caustic bottoms) in den Handel gebracht, und diese Masse enthält allerdings etwa 2 Proc. Thonerde, so dass hier die Titration mit Methylorange unstatthaft ist; aber mit dieser Ausnahme braucht man auf die Anwendung jenes äusserst bequemen und überall eingeführten Indicators nicht zu verzichten.

VI. Schwefelregeneration.

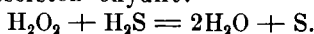
Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben Schwefeldioxyd.

Eine analytische Methode für diesen Zweck ist nothwendig geworden, seitdem bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus dem Chance-Claus'schen Verfahren am Ende der Schwefelkammer ein Gasgemisch entweicht, welches sowohl H_2S , als SO_2 , vertheilt in einer sehr grossen Menge von Stickstoff (zusammen 30 bis 50 g S im Cubikmeter Gas) enthält. Trotz der gleichzeitigen Anwesenheit von Feuchtigkeit gelangen unter diesen Umständen die beiden erwähnten Körper nicht zur Reaction auf einander und müssen durch besondere Absorptionsvorrichtungen zurückgehalten werden. Es ist aber zur Regelung des Ganges des Processes einerseits, und für Vermeidung einer Belästigung der Umgegend durch schädliche Gase andererseits durchaus nothwendig, zu wissen, wie viel H_2S und SO_2 vor bez. hinter den Absorptionsapparaten in dem Gasgemenge vorhanden sind.

Die bisher in den englischen Fabriken angewendete analytische Methode für diesen Zweck ist von H. Crowther, Chemiker bei Chance Brothers, ausgearbeitet worden und beruht auf folgenden Reactionen: Wasserstoffsuperoxyd oxydirt Schwefeldioxyd glatt zu Schwefelsäure:

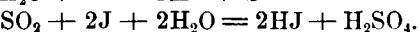
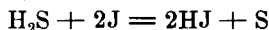


dagegen wird beim Schwefelwasserstoff nur der Wasserstoff oxydirt:



Im ersten Falle entsteht also für jedes Mol. SO_2 1 Mol. H_2SO_4 , während im zweiten Falle die Acidität nicht verändert wird. Man kann also vermittels Durchleiten der Gase durch Wasserstoffsuperoxyd und Titriren des letzteren mit Natronlauge die Menge des in den Gasen vorhandenen Schwefeldioxyds messen.

Andererseits wirken sowohl H_2S wie SO_2 auf Jodlösung in der Art, dass für jedes Atom Schwefel immer 2 At. Jod in HJ umgesetzt werden:

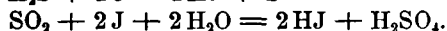
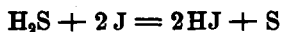


Man erfährt also durch Absorption der Gase in Jodlösung und Rücktitriren die Menge des H_2S und SO_2 zusammen, und findet den ersteren durch Abziehen der aus dem ersten Versuche zu berechnenden Menge des SO_2 .

Diesem Verfahren wird nach mir aus englischen Fabriken zugekommenen Nachrichten vorgeworfen, dass es nicht genügend genau sei, und schien es wiesedeshalb wünschens-

werth, die Sache einer näheren Untersuchung zu unterziehen, welcher sich Herr Marchlewski unterzogen hat. Zunächst constatirte er durch eine Anzahl von Versuchen, dass beim Durchleiten eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Luft durch saures Wasserstoffsuperoxyd die Acidität des letzteren nicht im mindesten verändert wird. Es wurde eine Menge von Schwefel ausgeschieden; dabei entwich aber auch unveränderter Schwefelwasserstoff, was indessen für die Methode nicht in Betracht kommt. Ferner wurden eine Anzahl von Versuchen mit Schwefeldioxyd gemacht, welches mit viel Luft gemengt und erst durch Wasserstoffsuperoxyd, dann durch Jodlösung geleitet wurde. Wenn das H_2O_2 alle SO_2 zurückhielt, so durfte der Titre der Jodlösung nicht geändert werden. Dies geschah aber dennoch, und schien es demnach zuerst, als ob das Wasserstoffsuperoxyd auch das Schwefeldioxyd nicht vollständig zurückhielt. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass der Fehler nicht hier, sondern darin liegt, dass bei der Bestimmung des Gesamtschwefels durch Jodlösung der Luftstrom etwas Jod mit fortreisst. Dies erklärt nun auch die in den Fabriken bei der Crowther'schen Methode beobachteten Unregelmässigkeiten, welche leicht vermieden werden können, wenn man hinter der die Jodlösung enthaltenden Absorptionsflasche noch eine mit ein wenig Natronlauge beschickte Flasche anbringt und vor dem Zurücktitriren mit Thiosulfat den Inhalt beider Flaschen vereinigt. Jedenfalls sollte also diese Verbesserung von Crowther's Methode angebracht werden, wenn man dieselbe überhaupt beibehalten will.

Ich möchte aber vorschlagen, nicht nach Crowther zu arbeiten, sondern die Analyse mit Wasserstoffsuperoxyd ganz wegzulassen, die Gase einfach durch einen Kugelapparat mit Jodlösung und darauf zur Auffangung etwa entwichenen Jods durch ein wenig Natronlauge zu leiten, nach Beendigung der Operation den Inhalt beider Flaschen (welcher noch sauer reagiren oder sonst mit einer bekannten Menge Normalsäure angesäuert werden muss) mit Natriumthiosulfat bis farblos zu titriren, dann Methylorange zuzusetzen und mit Normalnatron bis zur Neutralität zu titriren. Man hat auch so alle Elemente zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure neben einander, da bei Einwirkung des ersteren nur die ihm äquivalente Menge von Jodwasserstoffsäure, bei Einwirkung der Schwefligsäure aber zugleich auch deren Äquivalent an Schwefelsäure frei wird:



Wenn wir die verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung (also abzüglich des zum Zurücktitriren gebrauchten Thiosulfats) m , die ursprünglich vorgeschlagene Menge $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge (welche $< m$ sein muss) n , die weitere, zur Neutralisation der gemischten Absorptionsflüssigkeiten verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge o nennen, so ist:

$$0,0016 \, m = \text{dem Schwefelgehalt von } \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2,$$

$$0,0016 \, (n + o - m) = \text{dem Schwefelgehalt von } \text{SO}_2 \text{ allein.}$$

Zur experimentellen Prüfung dieses Verfahrens musste es genügen, stark mit Luft verdünntes, schwefligsaures Gas durch Jod und Natron durchzuleiten und dann zu untersuchen, ob bei Anwendung des obigen Verfahrens die auf jodometrischem Wege ermittelte Menge der SO_2 mit der auf acidimetrischem Wege ermittelten zusammenfällt.

Herr Marchlewski hat sich auch diesen Versuchen unterzogen und folgende Ergebnisse erhalten:

Jodometrisch	Acidimetrisch	Unterschied
a) 0,07486 g	0,07300	+ 0,00186
b) 0,07760	0,07806	— 0,00046
c) 0,07090	0,06913	— 0,00057

Schon bei dem Versuch a) war also genügende, bei b) und c) aber ausgezeichnete Übereinstimmung vorhanden. Da nun die von mir angewendete Methode weit einfacher und dabei weit genauer als diejenige von Crowther ist, so wird man sie der letzteren wohl für den practischen Gebrauch vorziehen.

Die eine oder die andere Absorptionsmethode, also entweder mit Wasserstoff-superoxyd oder mit Jodlösung, lassen sich mit weit grösserem Vortheil, als das Brom zur Auffangung und Bestimmung der beim Rösten von Gasschwefel, Pyrit u. s. w. entweichenden Schwefligsäure, wie es von Zulkowsky und später von Jannasch vorgeschlagen worden ist, verwenden. Man erspart dann nicht nur die lästige Manipulation mit Brom, sondern kürzt auch die Analyse ungemein ab, indem statt der Gewichtsanalyse mit Chlorbaryum eine einfache Titrirung eintritt.

Ferd. Fischer gibt den Bericht der Hannoverschen Abwassercommission¹⁾. (Derselbe folgt ausführlich.)

¹⁾ Vgl. d. Z. 1889 S.

Dr. P. W. Hofmann hebt die Wichtigkeit dieser Frage hervor; desgl. Dr. Lüddecke, Dr. Kayser und Dannien. Auf Vorschlag von Prof. Lunge wird beschlossen, dem neuen Vorstande als Commission die Weiterbearbeitung der Hannoverschen Vorschläge zu übertragen.

Dr. C. Monheim spricht dann über die Aussichten und Erfordernisse für Chemiker bei der Auswanderung nach Südamerika.

Bei Gelegenheit eines anderthalbjährigen Aufenthaltes in Guayaquil und Ecuador und einer sich daran anschliessenden Reise durch Peru, Chili, Argentinien und Brasilien nahm ich Veranlassung, mich über die Verhältnisse der chemischen Industrie in diesen Ländern zu unterrichten. Wenn ich mir erlaube, Ihnen mein Urtheil über die Sachlage zu unterbreiten, so kann dies bei der Grösse dieser Länder und meinem verhältnissmässig kurzen Aufenthalte naturgemäss den Gegenstand nicht völlig erschöpfen; es liegt mir auch weniger daran, die Lage der Industrie zu beleuchten, als die practische und leichter zu lösende Frage zu beantworten, in wie weit die Verhältnisse dieser Länder eine Auswanderung von Chemikern nach dort rathsam erscheinen lassen. Bei dieser Gelegenheit soll auch die Ausfuhr chemischer Producte nach Südamerika gestreift werden. Wir sind wohl Alle darüber einig, dass wir vor einer starken Überproduction von Chemikern stehen. Wir haben in der Chemie sowohl einen Überfluss an Arbeitskräften, als auch einen Überfluss an kleinerem und mittlerem Capital, welche beide nutzbringende Verwendung suchen; um beide zu beschäftigen, ist der europäische Markt nicht mehr ausreichend; bezüglich der Arbeitskräfte ist ein unverhältnissmässig grösseres Angebot als Nachfrage, für kleinere und mittlere Capitalien ist eine nutzbringende Verwendung durch die Concentration grosser Capitalien und Actiengesellschaften u. s. w. wenigstens sehr erschwert. Diese Zustände müssen uns die Frage der aussereuropäischen Auswanderung über kurz oder lang mit Nothwendigkeit nahe legen und die Blicke werden sich dabei zunächst nach der neuen Welt wenden.

In Nordamerika ist der Stand der chemischen Industrie bereits hoch entwickelt, wie ich mich bei einem flüchtigen Besuche von New-York oberflächlich überzeugen konnte, und dürften die dort ausgebildeten Chemiker bei der Art der nordamerikanischen