

man nach der Bestimmung der anderen Bestandtheile aus der Differenz.

Die Isolirung der Fettsäuren wird nach Huggenberg mit wasserhaltigem Äther, nach Pinette mit einer Mischung von Äther-Petroläther vorgenommen. Ich habe nach den vielen vergleichenden Versuchen den leichtsiedenden Petroläther für das zweckmässigste Lösungsmittel befunden, da der selbe kein Wasser aufnimmt und dann auch fast keine färbenden oder sonst fremden Bestandtheile löst; um sicher zu sein, dass durch Petroläther die ausgeschiedenen Fettsäuren leicht und vollständig gelöst werden, habe ich in kleinen dünnen Gläschen genau abgewogene Mengen von Fettsäuren in die mit Wasser zum Theil angefüllten Scheide-trichter gebracht, bestimmte Mengen (100 cc) Petroläther zugegeben und ausgeschüttelt. Ein bestimmtes Volumen der Petrolätherlösung wurde in ein Kölbchen gemessen und der Petroläther, wie oben angegeben, entfernt. Es wurden genau die abgewogenen Mengen Fettsäuren wieder gewonnen, ein Beweis, dass sämmtliche Fettsäuren leicht und vollständig von Petroläther gelöst werden. Was das Trocknen der Fettsäuren betrifft, so wird durch ein Trocknen im Wassertrockenschrank und bei höheren Temperaturen nie eine Gewichtsconstanz erreicht, weil 2 Fehlerquellen vorhanden sind, von denen die eine eine Gewichtszunahme, die andere eine Gewichtsabnahme bewirkt. Die erste Fehlerquelle ist bedingt durch die Neigung der Ölsäure sich zu oxydiren, die zweite liegt in der wenn auch nur sehr geringen Flüchtigkeit dieser Säure (R. Benedikt, Analyse der Fette, 112). Ich habe diese Thatsache bei den vielen Versuchen bestätigt gefunden und deshalb das Entfernen des Petroläthers und dann das Trocknen im Wassertbade unter beständigem Einleiten von Wasserstoff vorgenommen. Nach 1 stündigem Stehen des Kolbens im Exiscator über Schwefelsäure wird gewogen. Ich halte diese Art und Weise des Trocknens der Fettsäuren für die allein richtige Zahlen gebende, wie dies auch durch die stets vollkommen zusammenstimmenden Resultate am besten bewiesen wird. Dabei ist das Trocknen viel schneller beendet.

Versuche, die Fettsäuren durch Centrifugiren zu isoliren nach Art des Gerberschen Verfahrens, führten zu keinem befriedigenden Resultate; es können nur zu geringe Mengen Seife verwendet werden, zudem wäre durch diese Bestimmungsmethode keine Zeit gewonnen, da zu der Bestimmung des Wassergehaltes, wie des an die Fettsäuren gebundenen Alkalis u. s. w. immer wieder neue Mengen Seife abgewogen werden müssten.

Bezeichnung	50 cc der Petrolätherlösung unter Einleiten von Wasserstoff getrocknet = Fettsäuren in Proc.	I. Petroleumölösung abdestillirt, im Wassertrockenschrank getrocknet. II. Nach der früheren Methode bestimmt, wie angegeben Proc.
Ganz trockene Seife mit 9,96 Proc. Wasser	{ I. 77,6 II. 77,6	{ 78,0 76,16
Seife mit 52,1 Proc. Wasser und Füllmaterial	{ I. 25,91 II. 26,06	{ 25,70 26,42
Seife mit 41,3 Proc. Wasser und Füllmaterial (8 Proc.)	{ I. 39,70 II. 39,80	{ 39,20 40,10
Harzseife	{ I. 50,56 II. 50,45	{ 51,40 50,80

Die angegebene Methode der Prüfung der Seife gibt sehr gute Resultate; besonders die Bestimmung der Fettsäuren, des bei der Beurtheilung den meisten Ausschlag gebenden Bestandtheiles, ist eine sehr genaue; zudem ist die Analyse in kurzer Zeit beendet. Ist eine Seife nur auf ihren Gehalt an Fettsäuren, Wasser, Alkali zu prüfen, so kann dies in einer abgewogenen Menge geschehen; nur für die Bestimmung des vorhandenen Füllmaterials ist eine besondere neue Menge nöthig, jedoch auch diese Bestimmung erledigt sich in schneller und sicherer Weise nach der angegebenen Methode; weiters kann auch mit dieser Bestimmung diejenige der freien Säure oder des freien Alkalis verbunden werden. Übrigens können auch im alkoholischen Seifenauszug, von der Bestimmung des Füllmaterials, die Fettsäuren, das Alkali, Glycerin bestimmt werden. In diesem Falle wird die alkoholische Lösung der Seife, im Falle dieselbe fest geworden ist, in der Wassertbade gelöst, in einen graduirten Cylinder gebracht und mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt. Nach dem Abkühlen auf 17,5° misst man einen bestimmten Theil der Lösung in einen Scheidetrichter, gibt eine entsprechende Menge Normalschwefelsäure hinzu, schüttelt mit Petroläther aus und verfährt, wie angegeben wurde.

Über die Fabrikation und den Eisengehalt deutscher Sulfate.

Von
H. Ost.¹⁾

Das Natriumsulfat wird in Deutschland heute nach folgenden Methoden im Grossen hergestellt: 1. Aus Chlornatrium und Schwefel.

¹⁾ Vortrag, am 5. Oct. gehalten im Hannoverschen Bezirksvereine.

felsäure in Hand-Muffelöfen, und zwar a) solchen mit Eisenpfannen und b) solchen mit Bleipfannen; Handöfen mit offenem Calcinirherd und mechanische Sulfatöfen werden in Deutschland für Natriumsulfat nicht betrieben. 2. Aus Chlornatrium, schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf nach Hargreaves. 3. Aus Chlornatrium und Magnesiumsulfat (Kieserit). Nach dem ersten Verfahren arbeiten die alten Leblancsoda-Fabriken, nämlich:

*Bad. Anilin- und Soda-fabrik,
Buckau,
Dieuze,
Duisburg (Matthes & W.),
Einergraben (Barmen),
Farbenfabriken Elberfeld,
Farbwerke Höchst,
*Griesheim,
Harburg a. E.,
*Heinrichshall b. Gera,
*Hermannia (Schönebeck),
Heufeld (Bayern),
Linden (Egest. Salzwerke),
Mügeln,
Nienburg a. W.,
Pommerensdorf (Stettin),
*Rhenania in Rheinau und *Stolberg,
Schöningen,
Silesia (Saarau),
Thann (Elsass),
Trotha (Engelke & Kr.),
*Verein. chem. Fabr. Mannheim:
*Luisenthal. Neuschloss.
*Wohlgelegen²⁾.

Von diesen Fabriken stellen heute nur die mit * bezeichneten 7 noch Soda oder Ätznatron nach Leblanc her; die übrigen (abgesehen von Harburg und Elberfeld, welche niemals Soda gemacht haben) haben zwar den Sodabetrieb, nicht aber den für Sulfat eingestellt, weil sie die Salzsäure nicht entbeben können; und glücklicherweise hat sich für das Sulfat ein neues grosses Absatzgebiet in der Glasindustrie erschlossen; doch ist sein Preis ein gedrückter. Seit Mitte dieses Jahrhunderts sind Potasse und Soda aus den Glashütten mehr und mehr durch das billigere Sulfat verdrängt worden, so dass jetzt nicht blos weisses Hohl- und gewöhnliches Tafelglas, sondern auch das Spiegelglas vorwiegend, letzteres ausschliesslich, mittels des Sulfats erschmolzen wird.

Der Verwendung für Spiegelglas stand anfangs der nicht unerhebliche Eisengehalt des gewöhnlichen Sulfats hindernd im Wege; man raffinierte dieses daher durch Lösen, Fällen des Eisens und Wiedereindampfen,

²⁾ Die Vervollständigung dieser Liste verdanke ich dem „Verein Chemischer Fabriken zu Mannheim“.

wie es im Lunge (Soda-industrie 2. Aufl., Bd. 2, S. 238 ff.) beschrieben ist. Dies Raffinirverfahren ist aber in Deutschland und wohl auch in anderen Ländern längst verlassen, weil zu theuer, vielmehr wird bei uns Sufat für Spiegelglas allgemein in Handöfen mit Bleipfannen hergestellt, während das billigere Eisenpfannensulfat für die geringeren weissen und die übrigen Glassorten verwendet wird. Drei mir bekannte deutsche Fabriken stellen erhebliche Mengen Blei-pfannensulfat her.

Das Hargreaves-Verfahren hat nur die Rhenania eingeführt; in Stolberg und in Rheinau ist seit 1890 je eine grosse Anlage mit bestem Erfolg in Thätigkeit; erfolgreich in technischer Beziehung, ist ihre Rentabilität jedoch wegen der hohen Anlagekosten nicht den Erwartungen entsprechend. Die Anlagen stimmen im Wesentlichen mit der englischen Anlage überein, welche Lunge (l. cit. S. 203) erschöpfend beschrieben und durch Zeichnungen erläutert hat.

Allen diesen Sulfaten ist ein Gehalt an freier Säure gemeinsam, der im Hargreaves-Sulfat am geringsten ist. Ein vollkommen neutrales Sulfat wird durch Umsetzung von Steinsalz mit Kieserit, dem „Löserückstand“ des Stassfurter Carnallits, hergestellt, durch Abkühlung der gemischten Lösung durch Winterkälte. Dies Verfahren ist nur in Leopoldshall im Betriebe, wo im Winter ein Roh-Glaubersalz gewonnen wird, das man durch Wiederauflösen u. s. w. z. Th. auf krystallisiertes reines Glaubersalz, z. Th. auf wasserfreies Sulfat I und II verarbeitet. Diese Sulfate werden vorzugsweise in der Farbenindustrie zum Verdünnen der Farbstoffe und als Zusatz zu den Farbbädern verwendet. — Ein ähnliches neutrales Sulfat gewinnt Rosslau als Nebenproduct der Cölestinverarbeitung.

Wenn, wie Hasenclever 1890 geschätzt hat, Deutschland etwa 30 000 t Leblancsoda herstellt, welches Quantum sich seitdem nicht vermindert haben dürfte, so würden dazu rund 40 000 t Sulfat verbraucht werden; 36 000 t Sulfat und Glaubersalz führte Deutschland 1894 mehr aus als ein (1883 nur 3000 t), wesentlich für die Glasindustrie, so dass für Glas jedenfalls erheblich mehr Sulfat in Deutschland hergestellt wird als für Leblancsoda. Leopoldshall gewinnt etwa 8000 t krystallisiertes Rohglaubersalz jährlich.

Für die Glasfabrikation besonders wichtig ist der Gehalt des Sulfats an Eisen. Ich hatte im Laufe dieses Jahres Gelegenheit, viele deutsche Sulfatfabriken zu sehen, und in mehreren selbst Proben zur Bestimmung des Eisens zu nehmen, sowie gleich-

zeitig Proben der verwendeten Rohstoffe. Ich schulde den betreffenden Fabriken grossen Dank für ihr freundliches Entgegenkommen. Ich hoffe, Manchem einen Dienst zu erwei-

die ersten 6 Proben als gute Mischproben nebst den zugehörenden Rohstoffen von mir selbst genommen; die Schwefelsäure war in allen Fällen Glovesäure.

Sulfat	Na Cl	H ₂ SO ₄
Probe 1 (vom Ofen) Fabrik A. 0,070 Proc. Fe* 0,074 Proc. Fe	Probe 1 (Kochsalz) 0,011 Proc. Fe Probe 2 (Kochsalz) 0,009 Proc. Fe Probe 3 (Kochsalz) 0,007 Proc. Fe	Probe 1 0,007 Proc. Fe (Gloversäure)
Probe 2 (gemahlen) Fabrik A. 0,078 Proc. Fe* 0,082 Proc. Fe	Probe 4 (Steinsalz rein) 0,007 Proc. Fe	Wie Probe 1
Probe 3 (von 3 Öfen) Fabrik B. 0,110 Proc. Fe*	Probe 5 (geringes Steinsalz) 0,074 Proc. Fe	Probe 2 0,016 Proc. Fe (Gloversäure)
Probe 4 (aus Bisulfat) Fabrik B. 0,130 Proc. Fe*	Steinsalz Probe 5	Probe 3 0,017 Proc. Fe (Bisulfat)
Probe 5 (vom Ofen) Fabrik C. 0,125 Proc. Fe	Reines Steinsalz	Probe 4 0,007 Proc. Fe (Gloversäure)
Probe 6 (wie 5) Fabrik C. 0,062 Proc. Fe	Reines Steinsalz	Gloversäure wie Probe 4
Probe 7 (gemahlen) Fabrik D. 0,096 Proc. Fe	—	—
Probe 8 (gemahlen) Fabrik E. 0,066 Proc. Fe	—	—

sen, wenn ich die Ergebnisse der Eisenbestimmungen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Assistant Klemm ausgeführt habe, im Folgenden mittheile. In der Litteratur finden sich keine brauchbaren Angaben hierüber; die von Lunge, Soda-industrie 2. Aufl. Bd. 2, S. 202 mitgetheilten Sulfatanalysen dürften heute nicht mehr maassgebend sein.

Die Bestimmung des Eisens wurde nach folgender Methode ausgeführt. 25 g Substanz (Sulfat, Chlornatrium, bez. Schwefelsäure) wurden in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und nach längerem Digerieren abfiltrirt. Der fast immer sehr geringe Rückstand wurde für sich mehrere Male mit starker Salzsäure ausgezogen und die Lösung mit der Hauptlösung vereinigt. Diese wurde 2 Tage lang mit H₂S-Gas behandelt, filtrirt, oxydiert, abgedampft und mit Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde feucht in Schwefelsäure gelöst, mit eisenfreiem Zink reducirt und mit Permanganat titriert. Bei einigen Proben, die in säurehaltigem Wasser fast vollkommen löslich waren, wurde ohne vorherige Filtration unmittelbar H₂S eingeleitet, wodurch Spuren von Eisen verloren gehen konnten; diese Proben sind mit einem * bezeichnet.

1. Eisenpfannensulfate. Es standen 8 Proben aus 5 Fabriken zur Verfügung,

2. Bleipfannensulfate. 3 Proben aus 3 verschiedenen Fabriken, davon 1 und 2 selbst genommen. Zu allen wird reines (jüngeres) Steinsalz aus Stassfurt verwendet, und Schwefelsäure, welche in Bleipfannen auf 60° Bé. eingedampft ist.

Sulfat	Steinsalz	H ₂ SO ₄
Probe 1 0,021 Proc. Fe 0,013 Proc. Fe*	0,006 Proc. Fe	0,003 Proc. Fe
Probe 2 0,009 Proc. Fe	—	0,002 Proc. Fe
Probe 3 0,029 Proc. Fe	—	—

Die Analysen zeigen, dass der Eisengehalt der Bleipfannensulfate erheblich geringer ist als derjenige der Eisenpfannensulfate, dass aber die verschiedenen Präparate, selbst die ein und derselben Fabrik bei gleichen Rohstoffen und gleicher Arbeitsweise, im Eisengehalt sehr schwanken.

Die Bleipfannensulfate enthielten 0,009 bis 0,029 Proc. Fe, die Eisenpfannensulfate 0,062 bis 0,130 Proc. Fe. Das Eisen der letzteren stammt zum überwiegenden Theile aus der Eisenschale und den Eisengeräthen, ausgenommen die Proben 3 und 4 der Fabrik B, zu welchen ein geringes Steinsalz verwendet war; trotzdem macht diese Fabrik kein schlechteres Sulfat als die Fabrik

C, welche reines (jüngeres) Stassfurter Steinsalz verwendet, in Probe 5. (Für 100 Sulfat sind etwa 85 Chlornatrium und 90 bis 95 Gloversäure erforderlich.) Die Umstände, welche die Lösung des Eisens aus den Eisen-schalen hervorrufen, sind so mannigfache, dass Partien ein und derselben Beschickung oft sehr verschiedene Eisenmengen enthalten, welche erst durch das Mahlen und Mischen vertheilt werden. Im Ganzen kann ein Eisenpfannensulfat mit nicht mehr 0,1 Proc. Fe als sehr gut, und ein solches mit 0,15 Proc. Fe noch als zulässig bezeichnet werden; Eisenpfannensulfate mit weniger als 0,05 Proc. Fe in Mischproben dürften nicht vorkommen. Nach Privatmittheilungen sind in einem Fabrik-laboratorium in vielen heutigen Eisenpfannensulfaten im Minimum 0,09 Proc. Fe, im Maximum 0,23 Proc. Fe, im Mittel 0,11 bis 0,16 Proc. Fe gefunden, wonach die obige Grenze noch weiter hinaus zu legen wäre. Neben 95 bis 96 Proc. Na₂SO₄ pflegen gute Eisenpfannensulfate ausserdem 1 Proc. und mehr freie Säure (H₂SO₄) und 0,3 bis 0,5 Proc. Chlornatrium zu enthalten.

Da der Spiegelglasfabrikant ein Sulfat mit mehr als 0,05 Proc. Fe nicht gebrauchen kann, so pflegt er beim Einkauf einen Maximalgehalt an Eisen auszubedingen, oder er verlangt ausdrücklich Bleipfannensulfat, welches ihm Gewähr bietet, nicht mehr als etwa 0,03 Proc. Fe zu enthalten.

Über den Gehalt des Hargreaves-Sulfates besitze ich keine eigenen Erfahrungen. Wird es aus reinem Chlornatrium hergestellt, so kann es erheblich eisenärmer sein als Eisenpfannensulfat, so dass es nach Lunge in England allgemein für Spiegelglas verwendet wird. Es scheint aber, dass ein geringer Eisengehalt im Kochsalz den Hargreaves-Process erheblich begünstigt, und so gibt es Hargreavessulfate im Handel, welche fast so viel Eisen wie die Eisenpfannensulfate enthalten, so dass sie wohl für weisses Hohlglas, weniger aber für Spiegelglas anwendbar sind.

Über das Chemikerexamen.

Von

Ferd. Fischer.

Die Deutsche Gesellschaft für an-gewandte Chemie beschäftigt sich schon seit d. J. 1888 mit der Einführung eines Chemikerexamens (d. Z. 1888, 280 und 336). Auf die Zusammenstellung der früheren Arbeiten (d. Z. 1894, 730) sei verwiesen. Die lebhaften Verhandlungen der Hauptversamm-

lung in Frankfurt (d. Z. 1895, 419) führten zur Wahl einer besonderen Commission, welche, nachdem Ref. verschiedene Vorarbeiten ausgeführt hatte (d. Z. 1895, 587), im November eine Sitzung hatte. In der selben wurde folgender Entwurf aufgestellt:

Prüfungs-Ordnung für techn. Chemiker.

Bei der Meldung sind vorzulegen:

1. Reifezeugniss eines deutschen Gym-nasiums, *Realgymnasiums oder einer 9klassigen Ober-Realschule* bez. einer gleichwertigen deut-schen Industrieschule.

2. Nachweis eines 2 jährigen Studiums bei der Meldung zur Vorprüfung und eines 4jährigen Studiums bei der Meldung zur Hauptprüfung, wo bei Universität und technische Hochschule gleich-wertig sind.

I. Vorprüfung.

Zu Ende des 4. Semesters kann die Vor-prüfung stattfinden. Zunächst ist im chemischen Laboratorium der betreffenden Universität oder technischen Hochschule eine qualitative und eine quantitative Analyse auszuführen. Dann folgt die mündliche Prüfung:

Anorganische Chemie,

Analytische Chemie,

Physik,

Mineralogie und Krystallographie;

sodann

Grundzüge der Botanik und Zoologie

oder

Elemente der Maschinenkunde und Bau-constructionslehre.

II. Hauptprüfung.

Nach fernerem 4 Semestern ist bei der Mel-dung der Nachweis von mindestens 6 Semestern praktischer Arbeiten im chemischen Laboratorium einer Universität oder einer technischen Hoch-schule zu erbringen. Die Prüfung umfasst:

1. Schriftliche Arbeit über eine vom Candidaten ausgeführte exper. Untersuchung im Gebiete der Chemie. (Bescheinigung des aca-demischen Lehrers, dass der Candidat die Arbeit selbst gemacht hat.)

2. Mündliche Prüfung:

Allgemeine Chemie (unorgan.),

Organische Chemie,

Physikalische Chemie einschl. Elektro-chemie,

Technische Chemie,

Grundzüge der Nationalökonomie, der Fabrik-, Unfall- und Patentgesetz-gebung in Bezug auf die chem. In-dustrie.

Herr Dr. Duisberg übernahm die Ver-sendung desselben an alle grösseren chem. Fabriken, Herr Geh. Hofrath Wislicenus die Umfrage bei Hochschulprofessoren und der Ref. schickte diesen Entwurf an alle in Deutschland wohnenden Mitglieder unserer Gesellschaft, mit folgendem Begleitschreiben:

Die Hauptversammlung in Frankfurt (vergl. Z. f. angew. Ch. 1895, 422) hat die unterzeichnete