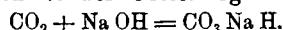


des Kölbens. Taucht man nun das Ganze, das untere Ende des Stockes erfassend, in das Gewässer, so füllt binnen einer Minute klar abfiltrirtes Wasser den Kolben, während die Luft durch die Krücke und den hohlen Stab ihren Ausweg findet. Die für die spätere Ermittlung des Sauerstoffs und Stickstoffs bestimmten Kölbchen werden, nachdem sie die zur Überneutralisation erforderliche Lauge erhalten, bis zum Überlaufen gefüllt, worauf man, ohne Luft abzufangen, den Kautschukstopfen eindreht, dessen Bohrung mit dem Glasstöpsel schliesst und das Ganze in das Kästchen legt. Handelt es sich um Gewässer, welche stark mit leicht oxydirenden Stoffen verunreinigt sind, so wird behufs Unterbrechung der Sauerstoffzehrung die Probe bis zur bleibenden Röthung mit Permanganatlösung versetzt. Die Wattepfropfen aus dem Trichter können zu einer nachträglichen mikroskopischen Untersuchung in kleinen Dütten von Ölpapier bewahrt werden.

Die Bestimmung von freier CO_2 geschieht sofort an der Schöpfstelle titrimetrisch mittels $\frac{1}{2}\text{n}$ NaOH-Lauge und Phenolphthalein als Indicator, gemäss der Gleichung



Man füllt das Kölbchen bis zur Marke, setzt 2 Tropfen des Indicators hinzu und darauf tropfenweise unter Umschütteln Lauge, bis auch nach 3 Minuten über einer Manschette oder einem weissen Taschentuch noch eine schwache Röthung sichtbar bleibt. Je 3 Tropfen (0,1 cc) zeigen 0,1 cc CO_2 an.

Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens wurde durch umfangreiche sorgfältige Untersuchungen mit Wasserproben von genau bekanntem Gehalt an freier Kohlensäure ausser Zweifel gesetzt, namentlich auch bei Gegenwart neutraler Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Ist die Anwesenheit anderer Säuren zu vermuten, so füllt man nach der Titration das gut ausgespülte Kölbchen nochmals und nimmt es ordnungsmässig geschlossen mit. Auf der Station steckt man den Glockentrichter aus dem Apparatenkasten oben durch die Stopfenbohrung, erhitzt über starker Flamme zum Sieden und kocht über kleiner Flamme 5 Minuten lang. Lässt man nun 2 Tropfen des Indicators in den Trichter fallen, so zeigt eine sofort eintretende Röthung die Abwesenheit fixer Säuren an. Bleibt hingegen die Röthung aus, so kühlte man ab und fügt bis zur Röthung $\frac{1}{2}\text{n}$ -Lauge hinzu. So erhält man die äquivalente Menge der fremden Säure. Diese von der an der Schöpfstelle ermittelten Gesamtmenge abgezogen, ergibt als Differenz die freie CO_2 . —

Der vorstehend beschriebene Apparat ist bereits bei Hunderten von Analysen in und ausserhalb des Laboratoriums erprobt worden, namentlich durch Prof. Zuntz und dessen Assistenten A. Knauth. Letzterer hat bereits ein reiches mit dem Tenaxapparat gewonnenes Beobachtungsmaterial veröffentlicht²⁾. Diese Arbeiten zeigen, welche Fülle von Fragen durch eine fortlaufende Untersuchung der Wassergase aufgeklärt werden können. Ausser den mehr geologischen Fragen nach Vertheilung und Bewegung der Gase in Grundwasser, Flüssen und Meeren, harren in erster Linie die für die biologische Wissenschaft wie den praktischen Fischereibetrieb so wichtigen Wechselbeziehungen des Gasgehalts mit dem Thier- und Pflanzenleben des Wassers einer gründlichen auf chemische Analysen fussenden Bearbeitung. Schliesslich werden die hygienischen und rechtlichen Fragen, welche sich an die Verunreinigung der Gewässer durch Schmutzwässer oder die Abgänge industrieller Anlagen knüpfen, meistens durch Ermittelungen über den Gehalt an gelöstem Sauerstoff entschieden werden können. Die wissenschaftliche Erforschung und fortlaufende Überwachung aller dieser kurz angedeuteten Verhältnisse scheiterte bislang an der Schwierigkeit und Langsamkeit der chemischen Untersuchungsmethoden. Fortan ist mit dem Tenaxapparat dank der Voraussicht des Vorstandes vom deutschen Fischereiverein, insonderheit seines damaligen Generalsecretärs Prof. Dr. C. Weigelt, die Arbeit ungemein leichter gemacht³⁾.

Elektrochemie.

Zur Darstellung von Permanganat bringt das Salzbergwerk Neu-Stassfurt (D.R.P. No. 101 710) die Elektroden in getrennte Zellen oder Abtheilungen mit poröser Scheidewand, und zwar die Kathode in Wasser, die Anode in die Lösung des betreffenden mangansauren Salzes. Beim Einleiten des elektrischen Stromes scheidet sich alsdann in der die Anode enthaltenden Abtheilung das übermangansaure Salz aus, während in der die negative Elektrode enthaltenden Abtheilung das Hydroxyd des betreffenden Metalles unter Wasserstoffentwicklung auftritt.

²⁾ Biolog. Centralbl. 1898, No. 22. Naturwissenschaftliche Rundschau 1898, No. 51 u. 52.

³⁾ Sorgfältig geprüfte vollständige Tenaxapparate, sowie Tenaxbüretten für sich, ausgeführt von der Firma Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau, werden bis auf Weiteres vom Verfasser abgegeben.

Bei dieser Ausführungsform ist es unvermeidlich, dass häufig eine Unterbrechung der Arbeit durch Entleeren und Füllen der Zellen eintritt. Ausserdem hat sie den Nachtheil, dass das Metallhydroxyd in der Kathodenzelle als verdünnte Lösung gewonnen und die Permanganate in der Anodenzelle nur theilweise in fester Form abgeschieden werden. Es wird nun bezweckt, den Oxydationsprocess möglichst ohne Unterbrechung zu bewirken, das Alkalihydroxyd in concentrirter Lösung und die Permanganate sämmtlich in fester Form zu gewinnen. Der nach unten zugespitzte Kasten *c* (Fig. 69) bildet den Anodenraum, in welchem die Kathodenzellen *b* auf Trägern befestigt oder aufgehängt werden. Die Kathodenzellen be-

schen Flüssigkeit sind die gebildeten Permanganate fast unlöslich und scheiden sich unterhalb der Kathodenzellen in dem trichterförmigen Anodenraum aus. Jede Operation kann so lange ohne Unterbrechung fortgesetzt werden, bis der Trichter mit Permanganat gefüllt oder der Alkaligehalt in der Anodenflüssigkeit zu gross geworden ist. Man kann aber auch continuirlich arbeiten, wenn der Trichter während des Betriebes vom Permanganat entleert und die concentrirte Alkalilösung von Zeit zu Zeit theilweise abgelassen und durch die oben bezeichnete Mutterlauge ersetzt wird.

Die Bildung einer starken Alkalihydratlösung in dem Anodenraum findet auch dann statt, wenn das Lösen des Manganats nicht in dem Anodenraum selbst, sondern in einem etwa ausserhalb des Bades befindlichen Lösegefäß vorgenommen wird.

Erregerflüssigkeit für Sammelbatterien von A. Werner (D.R.P. No. 100 972) besteht aus einer Lösung von Cadmium-, Magnesium- und Zinksulfat, wobei das Magnesium als Härtungsmittel für den bei der Ladung auf der negativen Elektrode entstehenden Niederschlag der in der Erregerflüssigkeit enthaltenen Metalle dient. Das Zinksulfat kann durch ein Metallsulfat der Eisengruppe ersetzt werden.

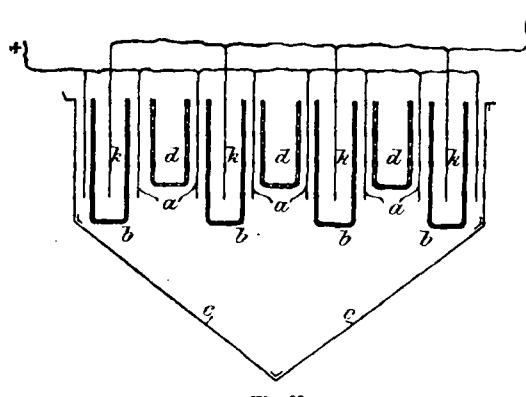


Fig. 69.

stehen aus langen, schmalen Kästen mit porösen Wänden, welche als Diaphragmen wirken. An den Längsseiten der Kathodenzellen befinden sich die Anoden *a*. Beim Beginn einer Operation füllt man den Anodenraum am besten mit einer Mutterlauge, welche bei der Reinigung oder Umkrystallisation der erzeugten Permanganate gewonnen wird. Die nach bekannter Reaction zu oxydirenden Manganate werden in den mit einem Siebboden versehenen Kasten *d* eingesetzt und lösen sich in dem Maasse, wie die Bildung der Permanganate in der unter dem Siebkasten befindlichen Flüssigkeit vor sich geht. Das durch die Oxydation sich bildende Alkalihydrat hat das Bestreben, so lange durch das Diaphragma nach der Kathode zu wandern, bis ein Ausgleich des Alkalihydrrats durch Diffusion von der Kathode nach der Anode stattfindet. Das dem Manganat etwa beigemengte Alkalihydrat bleibt im Anodenraum und kann zusammen mit dem sich bildenden so lange angesammelt werden, bis die Anodenflüssigkeit stark alkalisch geworden ist. Zum Beispiel kann bei der Darstellung von Kaliumpermanganat die Flüssigkeit bis zu 40 Proc. Kalibhydrat aufnehmen. In dieser concentrirten alkali-

Chlor durch Elektrolyse. R. Hasenclever (Z. Ing. 1899, 239) theilt mit, dass sich in der chemischen Grossindustrie der Wettbewerb elektrischer Verfahren besonders für Chlorproducte in empfindlicher Weise bemerkbar macht. Die Fabrikation von chlorsaurem Kali hat sowohl in Schweden wie in der französischen Schweiz einen mächtigen Aufschwung genommen, indem billige Wasserkräfte zur Zersetzung von Chloralkalien ausgenutzt werden. Der Preis dieses Erzeugnisses, welcher früher 100 bis 120 M. für 100 k betrug, ist auf etwa 55 M. gesunken. Hierbei leiden indessen die neuen Fabriken mehr als die alten, welche eine ganze Reihe von Producten herstellen, und manche neue Werke sind dazu übergegangen, neben dem chlorsauren Kali Calciumcarbid zu fabriciren. An Chlorkalk werden auf elektrolytischem Wege so grosse Mengen erzeugt, dass seit dem Jahre 1892 steigende Mengen zur Ausfuhr gelangen. In Bitterfeld bei Halle wird auf Grundlage der Braunkohle, die dort in geringer Güte, aber zu billigem Preise zu haben ist, die dritte grosse Chlorkalkfabrik gebaut. Über die Einzelheiten der Einrichtungen kommt sehr wenig in die Öffent-

lichkeit; als Diaphragma soll eine besonders hergestellte Scheidewand gut wirken. Die Platten werden in der Weise hergestellt, dass dem Cement Kochsalz beigemengt wird, welches sich dann später löst und so einen porösen Körper erzeugt. Auf derselben Grundlage beruht ein neueres Patent, nach welchem Schwefel dem Cement beigemengt und durch Schwefelkohlenstoff nachher wieder gelöst wird.

Unorganische Stoffe.

Bei der Bestimmung der Borsäure nach F. A. Gooch und L. C. Jones, die darin besteht, dass das Borat mit Essig- oder Salpetersäure behandelt, mit Methylalkohol destillirt, das Destillat mit Calciumoxyd eingedampft und der Rückstand gechlüht wird, ist nach Angabe der Verff. (Z. anorg. 19, 417) die Anwendung einer grösseren Menge Kalk nur nothwendig, wenn sehr viel Salpetersäure zur Destillation verwandt wird. Dann zeigt unter Umständen, namentlich bei weniger Kalk, das zur Trockne verdampfte Gemisch von Calciumhydroxyd und Borat Neigung zu verpuffen, wenn man gleich nach dem Trocknen mit dem Verglühen des Rückstandes beginnt. Man soll deshalb Salpetersäure nur eben bis zur sauren Reaction zusetzen und erhält dann auch bei Verwendung geringerer Kalkmengen ziemlich genaue Resultate. Die ganze Schwierigkeit fällt fort, wenn man statt der Salpetersäure Essigsäure benutzt. Thaddeeff räth von der Verwendung des Calciumoxyds ab, weil es sehr hygroskopisch ist und deshalb nur schlecht zur Wägung gebracht werden kann. Er will die Borsäure in Form von Kaliumborofluorid zur Wägung bringen (vgl. Z. anal. 36, 568). Verff. halten diese Methode nicht nur für sehr umständlich, sondern auch für ungenau, da sich, wie sie fanden, beim Trockendampfen des Salzgemisches in Gegenwart freier Flusssäure ein Theil der Borsäure verflüchtigt. Das Calciumoxyd lässt sich übrigens sehr gut zur Gewichtsconstanz bringen. Bei Versuchen, ein geeignetes Material von geringerer Hygroskopicität als Absorptionsmittel für die Borsäure ausfindig zu machen, fanden sie Natriumwolframat geeignet, das mit einem geringen Überschuss Wolframsäure geschmolzen ist, doch ist es zweckmässig, das Wolframat längere Zeit mit dem Destillat in Berührung zu lassen, ehe es an der Luft verdampft wird. T. B.

Titerstellung in der Jodometrie. J. Wagner (Z. anorg. 19, 427) vergleicht verschiedene Oxydationsmittel, die Chro-

mate des Kaliums, die Bromate und Jodate von Kalium und Natrium, sowie Kaliumbijodat in Bezug auf ihre Brauchbarkeit zur Titerstellung von Thiosulfatlösungen. Als Vergleichsstoff benutzte er Kaliumbichromat. Es zeigte sich, dass sämmtliche angeführten Oxydationsmittel einen kleineren Wirkungswert zeigen als dieses, und dass derselbe auch trotz wiederholten Umkristallisirens der reinsten Producte sich nicht ändert. Verf. führt dieses darauf zurück, dass Chromsäure, die auf die Reaction zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff beschleunigend wirkt, auch die Einwirkung des in jeder Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs auf Jodwasserstoff katalytisch beschleunigt. Als Zwischenprodukte nimmt er dabei die Existenz von Jodchromsäure an. Für die Praxis ergibt sich daraus der Schluss, dass man Kaliumbichromat als Mittel zur jodometrischen Titerstellung verwerfen muss. Allenfalls kann es zu Vergleichszwecken dienen. Am meisten Empfehlung verdienenden Kaliumbijodat und Kaliumbromat, weil sie sich am leichtesten reinigen lassen. Verf. betont, dass die Ausführung aller jodometrischen Bestimmungen, bei denen freies Jod titriert wird, stets in Flaschen geschehen muss, da sich aus Bechergläsern, wenn die Concentration nicht sehr gering ist, stets Jod verflüchtigt.

T. B.

Denitrirung von Schiessbaumwolle mit Sulfiden, wobei ein Product entsteht, das man als völlig denitritiert betrachten kann, bespricht Th. Chandelier (Bull. Assoc. 1899, 10). Taucht man Schiessbaumwolle in eine 5 bis 20 proc. Lösung von Ammoniumsulfhydrat, so steigt die Temperatur, es scheidet sich Schwefel aus, dessen Menge bis 83,3 Proc. des im Sulfhydrat enthaltenen betragen kann, und es tritt Ammoniakgeruch auf. Gleichzeitig lassen sich in der Flüssigkeit Ammoniumhyposulfit und geringe Mengen von Nitriten und Nitraten nachweisen. Es hat sich gezeigt, dass das Ammoniak nicht ausschliesslich aus dem Sulfhydrat stammt, sondern z. Th. durch Reduction der NO₂-Gruppe entstanden sein muss, indem der Ammoniakgeruch auch bei Verwendung von Calciumsulfhydrat als denitrierendes Mittel auftrat. Die Denitrirung ist fast vollständig, da 1 g Substanz im Lunge'schen Nitrometer nur 1 bis 2 cc N liefert. Trotz grosser Ähnlichkeit ist die regenerirte Baumwolle nicht als identisch mit Cellulose anzusehen. Dafür spricht schon die verschiedene Festigkeit von denitritter und ursprünglicher Cellulose im trocknen und im aufgeweichten Zustande. Erstere zerreißt feucht um vieles