

Tabelle V.

	Refr. bei 25°	Sauerstoffaufnahme nach dem Tafel- verfahren	Trockendauer in Stunden	Consistenz	Farbe in 6 cm starker Schicht	Durch- sichtigkeit
a) Firnisse mit 3 Proc. harzsaurem Blei-Mangan, kalt bereitet						
1. 18 Monate offen am Licht aufbewahrt	96,0°	13,4 Proc.	etwa 10	dick	hellgelb (mit Rothstich)	stark trüb
2. - - geschlossen am Licht aufbewahrt	84,1°	17,6 Proc.	6½	dünn	hellgelb (mit Grünstich)	klar
3. - - offen im Dunkeln aufbewahrt	96,8°	10,9 Proc.	etwa 10	sehr dick	hellgelb (mit Rothstich)	stark trüb
4. - - geschlossen im Dunkeln aufbewahrt	83,6°	17,2 Proc.	8½	dünn	hellgelb (mit Grünstich)	klar
b) Firnisse mit 3 Proc. harzsaurem Blei-Mangan, erhitzt						
5. 18 Monate offen am Licht aufbewahrt	99,7°	11,8 Proc.	8½	sehr dick	hellgelb (mit Rothstich)	opalesc.
6. - - geschlossen am Licht aufbewahrt	85,0°	16,2 Proc.	5½	dünn	hellbraun	klar
7. - - offen im Dunkeln aufbewahrt	97,5°	-	10	sehr dick	hellgelb (mit Rothstich)	trüb
8. - - geschlossen im Dunkeln aufbewahrt	85,0°	-	5½	dünn	braun	klar
c) Firnisse mit 4 Proc. harzsaurem Mangan, kalt bereitet						
9. 12 Monate offen am Licht aufbewahrt	91,4°	-	7½	dünn	hellbraun	klar
10. - - geschlossen am Licht aufbewahrt	85,2°	-	8½	dünn	braun	klar
11. - - offen im Dunkeln aufbewahrt	89,6°	-	8½	dünn	hellbraun	klar
12. - - geschlossen im Dunkeln aufbewahrt	85,6°	-	7	dünn	braun	klar
d) Firnisse mit 4 Proc. harzsaurem Mangan, erhitzt						
13. 12 Monate offen am Licht aufbewahrt	94,0°	-	9	etwas dick	hellbraun	klar
14. - - geschlossen am Licht aufbewahrt	85,9°	-	7½	dünn	dunkelbraun	klar
15. - - offen im Dunkeln aufbewahrt	91,1°	-	9½	etwas dick	braun	klar
16. - - geschlossen im Dunkeln aufbewahrt	85,7°	-	7	dünn	dunkelbraun	klar

ohne Zweifel noch stärker erhöht haben. Die Firnisse wurden sofort nach der Darstellung untersucht, die sub 10 und 11 angeführten Handelsfirnisse waren einige Zeit verschlossen aufbewahrt. Wie sich alte Firnisse verhalten, das sieht man aus Tabelle V.

Die in Tabelle V angeführten Firnisse sind alle aus reinem Malerleinöl ohne künstliche Luftzufuhr theils in der Kälte bereitet, theils unter 4stündigem Erhitzen auf 150 bis 170° dargestellt und enthalten theils 3 Proc. geschmolzenes harzsaures Bleimangan, theils 4 Proc. geschmolzenes harzsaures Mangan allein. Dieselben hatten 18 bez. 12 Monate in 250 g fassenden Glasbüchsen theils offen, theils luftdicht verschlossen, theils im Tageslichte, theils im dunklen Schranke gestanden und wurden von Zeit zu Zeit auf ihre physikalischen Eigenschaften, d. h. Farbe, Klarheit, Consistenz und ihre Trockenkraft und neuerdings auch auf Refraction geprüft. Leider wurde die Refraction der Firnisse direct nach der Darstellung nicht bestimmt, da eine Beobachtung in dieser Richtung ursprünglich nicht in Aussicht genommen war. Es macht dies jedoch nicht viel aus, denn man kann die ursprüngliche Refraction in diesem Falle ungefähr berechnen: Das Öl war normal, wird also etwa 81° gezeigt haben, 3 Proc. Resinat erhöhen um etwa 3°, 4 Proc. um etwa 4°. Man wird also ohne grosse Fehler für die kalt bereiteten Firnisse 1 bis 4 und 9 bis 12 etwa 84° bez. etwa 85° und ferner für die erhitzten etwa 1° höher, also etwa 85° bez. etwa 86° annehmen können.

(Schluss folgt.)

Über einige Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure.

Von

A. Lange, Nieder-Schöneweide.

[Schluss von S. 277.]

Über das spezifische Gewicht der verflüssigten schwefligen Säure finden sich in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie folgende Angaben:

Faraday fand 1,42; Bussy 1,45; Pierre bei — 20,5° 1,4911; Dufour bei — 20° 1,49. Andréef⁷⁾ hat die spec. Gewichte von — 10° bis + 40°, von 5 zu 5° steigend, berechnet, bei 0° fand er 1,4336. In Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie werden noch ohne Quellenangabe die Bestimmungen 1,4338 bei 0° und 1,3757

⁷⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 110, 1 bis 16.

bei 21,7° erwähnt. Von Pierre⁹⁾ und Drion⁹⁾ sind ausserdem die Volumenänderungen und zwar von ersterem zwischen — 8° und — 30°, von letzterem zwischen 0° und 100° bestimmt worden, ohne dass daraus die specifischen Gewichte berechnet worden wären. Aus den Zahlen von Pierre und der Annahme des spec. Gewichtes 1,49 bei — 20° ergeben sich folgende Werthe für die spec. Gewichte:

bei — 8°	1,4588;	bei — 20°	1,49
10°	1,4640	— 25°	1,5021
15°	1,4778	— 30°	1,5128

Schliesslich ist noch die Angabe in der Chemischen Industrie 1890, 436 zu erwähnen, dass 1 k flüssige schweflige Säure bei 38,65° den Raum von 0,754 l einnimmt, eine Angabe, welche offenbar aus den Zahlen von Andréef abgeleitet ist.

Um die von mir gefundenen Werthe mit den früheren Bestimmungen vergleichbar zu machen, stelle ich in der folgenden Tabelle die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Volumenänderungen von 10 zu 10° zusammen. Da die Angaben von Pierre auf das Volumen bei — 8° als Einheit bezogen sind, habe ich für — 10° das von mir für $v_0 = 1$ gefundene Volumen 0,9828 dem für $v_{-8} = 1$ von Pierre bestimmten Volumen 0,996 457 gleich gesetzt, also die Zahlen Pierre's mit $\frac{0,9828}{0,996\,457} = 0,9863$ multiplicirt und die erhaltenen Werthe in die Tabelle eingesetzt.

Temperatur	Pierre	Drion	Andréef	Lange
— 30	0,9511			0,9510
— 20	0,9656			0,9666
— 10	0,9828		0,9808	0,9828
0	1,0000	1,00000	1,0000	1,0000
10		1,01806	1,0200	1,0181
20		1,03756	1,0408	1,0375
30		1,05865	1,0625	1,0586
40		1,08140	1,0853	1,0819
50		1,10607		1,1075
60		1,13311		1,1359
70		1,16300		1,1677
80		1,19664		1,2039
90		1,23516		1,2452
100		1,27958		1,2929

Meine Resultate stimmen also ganz gut mit den Beobachtungen von Pierre und Drion überein bis zu + 70°; von da an finde ich eine stärkere Volumenvergrösserung als Drion. Der Ausdehnungscoefficient wächst zwar stetig, aber doch nur langsam; es ist nicht wie beim Ammoniak von einer Beobachtungstemperatur anfangend ein auffallend schnelleres Steigen desselben zu bemerken.

⁹⁾ Annales de Chimie et Phys. (3) 21, 342.

⁹⁾ Annales de Chimie et Phys. (3) 41, 36.

Erst bei etwa 95° ist die Ausdehnung der flüssigen schwefligen Säure so gross geworden, wie die der Gase. Nach der Angabe von Drion müsste dieser Punkt sogar über 100° liegen, da sich nach seinen Zahlen der Ausdehnungscoefficient zwischen 90° und 100° nur zu 0,003 596 berechnet.

2. Zusammendrückbarkeit.

Durch allmähliches stärkeres Erhitzen der mit flüssiger schwefliger Säure gefüllten Bombe über den als kritischen Punkt für die vorher ausgeführten Bestimmungen benutzten Temperaturgrad tritt ebenso wie beim flüssigen Ammoniak nicht eine plötzliche, sondern eine scheinbar gleichmässig sich steigernde Druckerhöhung ein. Ich konnte also auch hier annehmen, dass die flüssige schweflige Säure durch den Druck zusammengedrückt und der Unterschied zwischen der Ausdehnung und der Zusammendrückung durch den erhöhten Druck bemerkbar werde und konnte deshalb die Beobachtungen zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit benutzen. Während nun bei den analogen Versuchen mit flüssigem Ammoniak der Luftgehalt des Manometerrohres fast ohne Einfluss war, mussten die Versuche für schweflige Säure wenigstens für die niedrigen Temperaturen so ausgeführt werden, dass durch Eintropfen von flüssiger schwefliger Säure in das Manometerrohr die Luft zum grössten Theile aus demselben verdrängt wurde ehe die Verbindung mit der Bombe hergestellt wurde. Die Versuche wurden in derselben Weise, wie früher beschrieben, ausgeführt. Die Bombe wurde meist etwas über den Punkt der vollständigen Füllung mit Flüssigkeit erwärmt und so lange bei der Temperatur erhalten, bis der Druck sich nicht mehr änderte. Druck und Temperatur wurden nun abgelesen und dann so allmählich weiter erwärmt, dass die Drucksteigerung bei der Ablesung etwa beendet schien. Die letzte Ablesung wurde erst gemacht, wenn der Druck längere Zeit hindurch constant geblieben war.

Beobachtungen bei fallender Temperatur sind nicht mit aufgeführt, es ist vielmehr zur Controle der Dichtheit des Ventiles bei fast allen Bestimmungen nach dem Abkühlen eine nochmalige Erwärmung vorgenommen worden, welche die raschere Drucksteigerung bei derselben Temperatur, wie vorher ergeben musste.

Für die Berechnung der Zusammendrückbarkeit braucht aus dem früher besprochenen Grunde die Ausdehnung der Bombe durch den gesteigerten Druck nicht berücksichtigt zu werden. Dagegen ist zu beachten, dass

durch die erhöhte Temperatur auch der Anfangsdruck des gesättigten Gases höher geworden ist, dass man also diese Erhöhung berechnen und von der beobachteten Drucksteigerung abziehen muss, und dann erst durch Division der so erhaltenen Zahl in den vorher bestimmten Ausdehnungscoefficienten den Zusammendrückbarkeitscoefficienten für die Beobachtungstemperatur bestimmen kann. In der folgenden Tabelle ist neben den beobachteten Druck und die durchschnittliche Drucksteigerung für jeden Grad der aus dieser für die Beobachtungstemperatur berechnete Druck gesetzt. Die Zusammendrückbarkeitscoefficienten sind in der angegebenen Weise berechnet.

Temperatur °	Beobachteter Druck Atm.	Drucksteigerung für 1° Atm.	Berechneter Druck Atm.	Zusammendrückbarkeits- Coefficient ¹⁰⁾
12,6	6		—	
13,6	20		20,3	
14,4	31		31,7	
15,3	44		44,6	
16,3	59	14,3	58,9	0,000132
13,5	10		—	
14,5	24		24,1	
15,5	37,5		36,2	
16,6	53		53,7	
17,6	67		67,8	
18,6	82	14,1	81,9	0,000135
10,6	26		—	
12,4	53		51,2	
14,0	72,5		73,6	
15,0	85		87,6	
15,4	93	14,0	93,2	0,000134
64,9	21		—	
65,7	30		29,6	
66,5	38		38,3	
67,2	45		45,8	
68,2	55		56,6	
68,8	63	10,8	63,1	0,000271
87,9	23		—	
88,4	26,8		27,1	
88,9	31		31,3	
89,4	34,9		35,4	
89,9	39		38,6	
90,4	43,1		43,7	
90,9	47,5		47,9	
91,4	52		52,0	
91,9	56		56,2	
92,1	58,2	8,3	57,9	0,000467

Bei der Bestimmung zwischen 10,6° und 15,4° wurde am Schlusse eine Undichtigkeit bemerkbar, die aber so gering war, dass der Druck nach 48 Stunden bei 15,4° noch

¹⁰⁾ In meiner früheren Veröffentlichung (Chem. Ind. 1898, 197) ist die Erhöhung des Druckes des gesättigten Ammoniakgases während der Versuchsdauer nicht berücksichtigt, die dort gegebenen Zahlen müssen also geändert werden und zwar beträgt der Zusammendrückbarkeits-Coëfficient für Ammoniak bei

14,6°	0,000130
36,8°	0,000183
65,7°	0,000315

79 Atm. betrug, trotzdem die Bombe während der ganzen Zeit bei offenem Ventil in dem Bade von stets annähernd derselben Temperatur geblieben war.

Die Zusammendrückbarkeit auch der schwefligen Säure steigt also mit zunehmender Temperatur; sie ist etwa ebenso gross wie die des Ammoniaks und für den bei den Versuchen benutzten Druck sehr viel kleiner, als sie von Cailletet bestimmt wurde, der dieselbe bei — 14° zu 0,0003014 angibt, hergeleitet allerdings aus einem Versuch mit 606 Atm. Druck.

3. Explosionssicherheit der Transportgefässe.

Nach den Bestimmungen des § 50 des Reichsgesetzblattes Anlage B, Ziffer XLVI der Verkehrsordnung vom 15. November 1892 darf verflüssigte schweflige Säure nur in Behältern aus Schweisseisen, Flusseisen oder Gussstahl zur Beförderung mittels Eisenbahn aufgeliefert werden. Diese Behälter müssen nach amtlicher Prüfung einen inneren Druck von 30 Atm. aushalten, ohne Undichtheit zu zeigen; alljährlich muss diese Probe wiederholt werden. Die höchste zulässige Füllung soll 1 k schweflige Säure für je 0,8 l Fassungsraum des Behälters betragen. Aus der letzten Bestimmung ergibt sich, dass flüssige schwef-

lige Säure vom spec. Gewicht $\frac{1}{0,8} = 1,25$ das Gefäss vollständig erfüllen würde. Das eben berechnete spec. Gewicht hat aber nach den vorangegangenen Ermittlungen die Säure bei 63,8°. Durch die Erwärmung und den innern Druck würde aber der Gefässraum von 0,8 l auf 0,8018 l vergrössert worden sein; flüssige schweflige Säure vom spec. Gew.

$\frac{1}{0,8018} = 1,2472$ würde ihn bei 64,6° ohne jeden Gasraum ausfüllen. Da die vorgeschriebene Druckprüfung der Behälter 30 Atm. beträgt, die schweflige Säure selbst bei der berechneten Temperatur 11 Atm. Druck ausübt, so könnte der Behälter — vorwurfsfreies Material selbstverständlich vorausgesetzt — noch einen um 19 Atm. höheren Druck aushalten. Da aber der Versuch bei etwa derselben Temperatur ergab, dass eine Temperaturerhöhung des vollständig mit schwefliger Säure gefüllten Behälters von 1° eine Drucksteigerung von 10,8 Atm. hervorruft, so würde jenen 19 Atm. eine Temperatur-

erhöhung von $\frac{19}{10,8} = 1,7°$ entsprechen und der Druck von 30 Atm. würde bei 64,6 + 1,7 = 66,3° erreicht werden. Die Grenze, bis zu welcher ein vorschriftsmässig gefüllter

Behälter ohne jede Gefahr erwärmt werden darf, wird man nach allgemein üblicher Sicherheitsannahme daraus berechnen können, dass der Betriebsdruck zu $\frac{2}{3}$ des Prüfungsdruckes, also im vorliegenden Falle zu 20 Atm., angenommen wird. Der Drucksteigerung von 11 auf 20 Atm. entspricht eine Temperaturerhöhung von $0,8^\circ$, so dass die Temperatur der flüssigen schwefligen Säure bis $65,4^\circ$ steigen kann, ehe der Druck von 20 Atm. erreicht wird. Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass sich hier fast genau dieselbe Temperatur ergibt, die ich für flüssiges Ammoniak bestimmt habe, dass also die erlassenen Transportvorschriften bezüglich Füllung und Probedruck die gleiche Sicherheit für die beiden verflüssigten Gase gewähren. Beide können, wenn das Material der Behälter den vorgeschriebenen Probedruck aushält, ohne jede Gefahr bei geschlossenem Ventil auf etwa $65,5^\circ$ erhitzt werden. Für schweflige Säure könnte dieser Satz vielleicht eine kleine Einschränkung erhalten durch den gleich zu behandelnden chemischen Einfluss derselben auf die eisernen Behälter; indessen scheint die Angriffstemperatur für gewöhnliche technische Säure erst über 70° zu liegen.

4. Chemische Einwirkung der schwefligen Säure auf Eisen.

Als ich bei der ersten Versuchsreihe für die Bestimmung des specifischen Gewichtes, für welche die technische Waare verwendet worden war, über 92° , wofür die ausgeführte Bestimmung vorliegt, hinausgehen wollte und die nächste Drucksteigerung bei etwa 95° erwartete, konnte ich weit über diesen Punkt erwärmen und selbst bei 96° zeigte sich noch keine raschere Drucksteigerung, der Druck war vielmehr allmählich auf 27 Atm. gestiegen. Der Versuch wurde unterbrochen aus Furcht, dass sich vielleicht das Manometerrohr verstopft habe und der Druck in der Bombe höher sei, als das Manometer anzeigte. Eine Verstopfung lag aber nicht vor, wie nach dem Erkalten festgestellt wurde, ebenso wenig eine Undichtheit, da das Gewicht der Bombe unverändert geblieben war. Ich musste deshalb annehmen, dass eine Verunreinigung der technischen schwefligen Säure diese Unregelmässigkeit herbeigeführt habe, und stellte deswegen aus dem technischen Product durch Destillation ein reineres her. Von demselben wurde ungefähr die gleiche Menge, wie vorher in die Versuchsbombe gebracht. Bei $94,8^\circ$ und einem Druck von 26 Atm. war eine raschere Drucksteigerung bemerkbar. Bei weiterem Erhitzen wurde beobachtet:

bei $95,2^\circ$	30 Atm.;	bei $96,2^\circ$	38,5 Atm.
- $95,7^\circ$	34,5 -	- $96,7^\circ$	39 -

Der Druck war zunächst in der zu erwartenden Weise weiter gestiegen, über $96,2^\circ$ aber hörte die Drucksteigerung fast ganz auf. Weder Verstopfung noch Undichtheit lagen vor. Nach dem Fallen der Temperatur des Bades wurde von Neuem erwärmt und nun selbst bei $95,2^\circ$ noch keine raschere Drucksteigerung bemerkt. Es musste also weniger schweflige Säure in der Bombe sein, wie vor dem ersten Erhitzen über 95° und da keine Undichtheit nachgewiesen worden war, so musste sich schweflige Säure mit dem Eisen zu einem Salze verbunden haben. Da in einer Probe abgelassener schwefliger Säure nach dem Verdunsten keine Spur Eisen nachzuweisen war, so musste das Salz in der flüssigen Säure unlöslich sein und sich also in fester Form ausgeschieden haben. Zum Zweck des Nachweises wurde nun der Inhalt der Bombe frei verdunstet und durch schliessliches Einstellen der Bombe in kochendes Wasser alle schweflige Säure ausgetrieben. Nach dem Abschrauben des Ventiles der Bombe war am Gewindegang derselben ein gelblich weisser Salzansatz zu bemerken. Es liess sich kein fester Satz aus der Bombe ausschütten. Mit Wasser wurde eine rothgelbe Flüssigkeit ausgespült, welche mit Ammoniak einen grünlichen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat gab. Mit Salzsäure wurde die Flüssigkeit fast farblos. Beim Erwärmen trübte sie sich und roch nach schwefliger Säure, mit Kupfervitriol-Lösung trat in der Kälte keine Reaction ein; beim Erhitzen bräunte sich die Flüssigkeit zunächst, dann schied sich ein schwarzer, stark glänzender, schwerer Niederschlag von Cu S aus. Mit Quecksilberchlorid entstand zunächst ein gelblicher, bald weiss werdender Niederschlag; beim Kochen mit Salzsäure entwickelte sich schweflige Säure. Damit ist bewiesen, dass die Lösung Ferrosulfid und -thiosulfat enthält. Genau also wie wässrige schweflige Säure auf Eisen wirkt, ist auch hier die Einwirkung nach der Formel $2 \text{Fe} + 3 \text{SO}_2 = \text{Fe SO}_3 + \text{FeS}_2 \text{O}_3$ eingetreten. Es musste nun näher untersucht werden, ob die Einwirkung der verflüssigten schwefligen Säure auf Eisen auch durch einen Wassergehalt derselben bedingt sei.

Zur Untersuchung bediente ich mich der von Bunte und Eitner¹¹⁾ zur Untersuchung von flüssigem Ammoniak vorgeschlagenen Pipette, welche stets da, wo es sich nur um die Bestimmung von Wasser handelt, zu empfehlen sein wird.

Aus der Abbildung ist die Verbindung der Glaspipette P mit der Bombe B ersicht-

¹¹⁾ J. f. Gasbel. 1897, 174.

lich. Man öffnet zunächst das Ventil von *B* wenig, dreht die Bombe so, dass *P* nach oben steht und die schwere schweflige Säure die Luft verdrängen kann; dann schliesst man den oberen Hahn *P*, dreht die Bombe so, dass *P* nach unten steht, wie in der Zeichnung, und öffnet das Ventil von *B* weiter, so dass flüssige schweflige Säure in die Pipette tritt. Nach dem Schliessen des Ventils wird der obere Hahn der Pipette geschlossen und dieselbe abgeschraubt. Durch Wägung erfährt man die in dieselbe eingetretene schweflige Säure. Die Pipette wird darauf stehend mit 2 gewogenen Chlorcalciumröhren verbunden, durch welche man vorher schweflige Säure zur Entfernung etwa vorhandenen Ätzkalks geleitet hat, und aus denen der Überschuss von schwefliger Säure durch trockene Luft vertrieben worden ist.

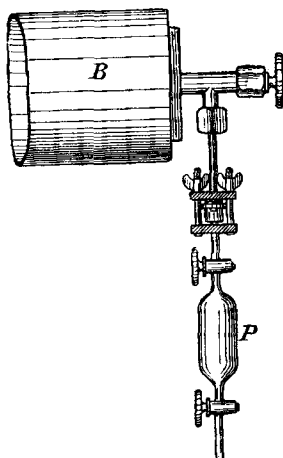


Fig. 72.

Nach dem Öffnen des oberen Hahnes verdunstet die schweflige Säure durch jene Röhren. Zum Schluss wird die horizontal gelegte Pipette auf etwa 70° erwärmt und ein Strom trockener Luft so lange hindurchgeleitet, bis keine schweflige Säure am Geruch und an der Reaction gegen Lackmuspapier bemerkbar ist. Die Manipulationen lassen sich hier besser als beim Ammoniak durchführen, weil die schweflige Säure geringeren Druck hat und weil die Glashähne der Pipette sich nicht festsetzen.

In der zu den Versuchen benutzten technischen schwefligen Säure, die eine gelbliche Färbung zeigte, wurde nach der eben beschriebenen Methode 0,7 Proc. Wasser gefunden, in der durch Destillation daraus hergestellten reineren Säure 0,05 Proc. Es wurde dann eine noch reinere Säure dadurch hergestellt, dass die technische Säure auf etwa 0° abgekühlt und nun erst in eine kältere Bombe destilliert wurde. Mit dieser Säure, in welcher kein Wasser nachgewiesen werden

konnte, ist die zweite Versuchsreihe der Bestimmungen des spec. Gewichtes ausgeführt worden. Bei allen Proben blieben in der Glaspipette ganz geringe Öltröpfchen zurück. Mit der wirklich wasserfreien Säure wurde der Versuch der Erhitzung über 95° wiederholt. Bei 94° trat eine deutliche raschere Drucksteigerung ein; es wurde beobachtet

bei 94°	26	Atm.	bei 96,3°	44,9	Atm.
94,5	30		96,4	46	
95	34,2		96,5	46,8	
95,5	38,5		96,6	47,8	
95,7	40		96,7	48,8	
96	42,2		96,8	49,8	
96,1	43,2		96,9	50,8	
96,2	44		97	52	

Es ist also kein Aufhören oder keine Verlangsamung der Drucksteigerung beobachtet worden, es erscheint vielmehr ein rascheres Wachsen des Druckes mit steigender Temperatur; dieses wird aber dadurch erklärlich, dass es bei den hohen Temperaturen nicht mehr möglich war, die Temperatur des Bades ganz gleichmässig zu erhalten, so dass deshalb sehr wohl, als 97° abgelesen wurde, die Temperatur der Bombe 97,2° sein konnte.

Eine Wiederholung des Versuches am nächsten Tage ergab

bei 94°	26	Atm.	bei 95°	33,5	Atm.
94,5	29,7		95,5	38,5	

Es schien also in der That kein Angriff der schwefligen Säure auf Eisen stattgefunden zu haben, und dieser musste also nur auf den Wassergehalt der Säure zurückgeführt werden. Nach dem Verdunsten der Säure und dem vollständigen Entfernen des gasförmigen Restes durch trockene Luft wurde die Bombe wieder mit Wasser ausgespült und dabei zeigte sich, dass doch wieder, wenn auch in ganz geringer Menge Ferrosulfat und -thiosulfat, in der wässrigen Lösung enthalten war.

Nach den Angaben von Pierre¹²⁾ nimmt schweflige Säure unterhalb ihres Siedepunktes kein Wasser auf, bei 12° fast nichts. Da nun in der zu den Versuchen verwendeten technischen Säure 0,7 Proc. gefunden worden waren, so schien es wünschenswerth, festzustellen, wie viel Wasser überhaupt von der Säure aufgenommen werden könne. Ich beabsichtigte zu einer bekannten Menge SO₂, welche in der Versuchsbombe unter ihren Siedepunkt abgekühlt war, durch Einsaugen Wasser zutreten zu lassen, dessen Menge nachher durch die Gewichtszunahme der Bombe festgestellt werden sollte. Es ist mir aber nicht gelungen, auf diese Weise Wasser einzusaugen. Deshalb musste wie

¹²⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch, I, 2 183.

beim Ammoniak verfahren werden. Das Wasser wurde in die vorher luftleer gemachte Bombe eingesogen und dann schweflige Säure hinzugefüllt. Ich hatte 1,6225 k Gesamtgewicht und darin 0,0438 k Wasser, hätte also nach längerem Umschütteln eine Säure von 2,7 Proc. Wassergehalt darin haben müssen. Die Untersuchung einer der horizontal gelegten Bombe entnommenen Probe ergab 1,04 Proc. Wasser. Es hatte sich also nicht alles Wasser in der Säure gelöst und da anzunehmen war, dass Wasser oder wässrige schweflige Säure über der Säure gelagert sei, wurde der obere Theil aus der stehenden Bombe verdrängt und diese dann zur Ermittlung des spec. Gewichtes des darin verbliebenen Restes bis auf 37° erwärmt. Nachdem darauf die schweflige Säure wieder verdunstet war, zeigte sich die Bombe sehr stark angegriffen. Es hatte sich wieder dasselbe Salzgemisch gebildet, zugleich wurde auch beobachtet, dass sich die Salzkruste ausserordentlich schwer von der Wandung entfernen liess; erst nach häufigem und langdauerndem Auskochen war dieselbe so zu entfernen, dass sich in dem letzten Wasser nichts mehr davon befand. Nach meiner Methode fand ich die spec. Gewichte bei 25,7° 1,3672 und bei 37° 1,3399 gegenüber 1,3674 und 1,3349, die für die reine Säure gefunden worden waren. Wenn auch die Bestimmungen wegen des Angriffes auf die Bombe und weil noch etwas von der überschüssigen wässrigen Flüssigkeit in der Bombe geblieben sein konnte, keinen Anspruch auf Genauigkeit haben, sieht man doch aus den Zahlen, dass bei 37° der stärkere Angriff stattgefunden haben muss, ebenso wie man aus der 1. Versuchsreihe für die Bestimmung der spec. Gewichte zwischen 13,3° und 92° schliessen kann, dass für die zu den Versuchen benutzte technische Säure erst über 72° ein stärkerer Angriff auf das Eisen stattgefunden hat. Während zwischen 13,3 und 72,1° die Durchschnittsdifferenz zwischen den gefunden und den berechneten spec. Gewichten $\pm 0,0014$ und, wenn man die wissentlich nicht ganz richtige Bestimmung bei 30,3° ausschliesst, nur $\pm 0,0007$ beträgt, erhöht sich die Durchschnittsdifferenz zwischen 72 und 79° auf $+ 0,0041$.

Aus den Versuchen kann also geschlossen werden, dass reine absolut wasserfreie schweflige Säure das Eisen bei Temperaturen bis 100° nicht oder nur ganz unbedeutend angreift. Technische Säure greift das Eisen etwas an, und zwar wird dieser Angriff schon durch einen geringen Wassergehalt bedingt. Die Temperatur, bei welcher die chemische

Einwirkung deutlich bemerkbar wird, liegt um so höher, je reiner die Säure ist, z. B. bei einer Säure mit 0,7 Proc. Wasser über 70°. Da nun die schweflige Säure überhaupt nur etwa 1 Proc. ihres Gewichtes an Wasser lösen kann, so wird selbst für diese denkbar unreinste Säure die Angriffstemperatur eine höhere sein, als je beim Transport erreicht werden kann. Das durch den Angriff entstehende Salzgemisch von Ferrosulfid und -thiosulfat löst sich nicht in der flüssigen Säure, sondern setzt sich als feste Kruste an die Gefässwandung, und es ist wahrscheinlich, dass dadurch das Eisen gegen weiteren Angriff geschützt werden wird. Die Erkenntniss der chemischen Wirkung der verflüssigten schwefligen Säure auf Eisen hat aber noch eine weitere praktische Bedeutung. Bekanntlich werden in neuerer Zeit Eismaschinen nach dem Schweflige Säure-System wieder in grösserer Zahl gebaut. Es ist nach den obigen Ergebnissen klar, dass für dieselben die Verwendung einer absolut wasserfreien Säure dringend geboten ist. Wenn auch Cylinder und Kolben schon jetzt vielleicht aus anderen Gründen durch Wasser gekühlt und dadurch gegen einen event. Angriff geschützt werden, so sind doch gerade die Stahlventile der Compressoren dem Angriff der heissen Säure ausgesetzt. Undichtheit derselben und Heruntergehen der Leistungsfähigkeit der Maschinen müssen die Folgen eines durch einen etwaigen Wassergehalt bedingten Angriffes sein. Eine öftere Controlle des in den Maschinen umlaufenden Kältemediums dürfte also auch hier, wie bei den Ammoniakmaschinen, sehr empfehlenswerth sein.

Elektrochemie.

Elektrischer Ofen nach „Volta“, Société anonyme Suisse de l'industrie électro-chimique (D.R.P. No. 101 757). Der Ofen ist dazu bestimmt, Verluste durch Verflüchtigungen zu vermeiden. Die Anordnung ist derartig, dass die grösste Intensität der erzeugten Wärme an einer Stelle bewirkt wird, die es bedingt, dass die durch dieselbe erzeugten Dämpfe nicht anders entweichen können als durch die bereits geschmolzenen Stoffe. Jene Dämpfe werden hierbei durch die letzteren nutzbar condensirt und erzeugen ein Aufbrausen der geschmolzenen Masse, wodurch die chemischen Reactionen beschleunigt werden. Der neue Ofen kann sowohl für den Betrieb durch Gleichstrom als durch monophasirten Wechsel-