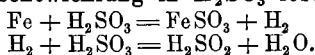


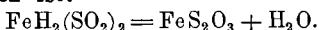
173) ist jedoch die Bildung von thioschwefelsaurem Zink bez. Eisen eine secundäre Erscheinung, indem ihr die Bildung von hydro-schwefligerem Zink (Eisen) vorangeht. Die hydro-schweflige Säure oder unterschweflige Säure, welche von Schützenberger (Compt. rend. 69, 169) entdeckt wurde, hat bekanntlich für sich (ohne Eisen) eine tiefgelbe Farbe. Sie entsteht durch Reduction von wässriger schwefliger Säure durch Eisen oder Zink, welche Metalle sich ohne Gasentwicklung in H_2SO_3 lösen:



Die Säure sowohl wie ihre Salze zerfallen leicht in Thioschwefelsäure bez. deren Salze, und Wasser:



Ich muss mich nun dieser Erklärung Schützenberger's anschliessen und bin der Ansicht, dass sich in der Bombe nicht nach oben gegebener Gleichung Lange's direct FeS_2O_3 gebildet hat, sondern zuerst unterschwefligeres Eisenoxydul $FeH_2(SO_3)_2$, — neben Ferrosulfit ($FeSO_3$) selbstverständlich — und dass erst später durch einen secundären Process aus ersterem Ferrothiosulfat entstanden ist:



Die Gründe für diese Ansicht sind:

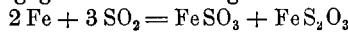
Lange gab dem Ferrohydrosulfit, $FeH_2(SO_3)_2$, Zeit und Gelegenheit genug zu dieser Umbildung durch Erhitzen der Bombe im Wasserbad, um das flüssige Schwefeldioxyd gänzlich auszutreiben. Ferner war seine technische Säure gelblich gefärbt und enthielt 0,7 Proc. Wasser; in dieser gelblich gefärbten flüssigen Schwefliger Säure war aber nach dem Abdunsten kein Eisen nachweisbar, also kann die gelbliche Färbung nicht von Eisen, oder Eisensalzen besser gesagt, herstammen, sondern muss von der bekanntlich an und für sich eine tiefgelbe Farbe besitzenden unterschwefligen Säure (H_2SO_2) herkommen, welche in geringem Maasse im flüssigen Schwefeldioxyd wohl löslich sein wird und, wie oben schon erwähnt, bei Gegenwart von Wasser durch Eisen aus schwefliger Säure gebildet wird.

Das Schwefeldioxyd selbst, sowie die Thioschwefelsäure sind bekanntlich farblos.

Ausserdem ist es bekannt und durch Lange's Untersuchungen neuerdings nachgewiesen, dass das flüssige Schwefeldioxyd nur bei Gegenwart von Wasser auf Eisen wirkt. Als Lange überdestillirtes wasserfreies Schwefeldioxyd verwendete, verhielten sich die Drucksteigerungen regelmässig, während sie sonst bei Gegenwart von Wasser unregelmässig waren, und beim Ausspülen

der Bombe waren nur ganz geringe Mengen Ferrosulfit und Ferrothiosulfat nachzuweisen. Ob diese letzteren nicht doch wieder einer Spur Wasser, welches sich ja schwer vollkommen hintanhalten lässt, ihr Dasein zu verdanken haben, erscheint mir nicht unmöglich.

Andererseits zeigte sich, als Lange absichtlich Wasser zumischte, die Bombe sehr stark angegriffen. Wenn nun die von Lange gegebene Gleichung:



genau in dieser Form richtig wäre, so könnte Schwefeldioxyd sogar ohne jeden Wassergehalt auf Eisen wirken, was aber den bisher bekannten und von Lange neuerdings erkannten Eigenschaften dieses Körpers widerspricht. Gerade in den Versuchen Lange's erblicke ich vielmehr einen neuerlichen Beweis der Ansicht Schützenberger's, dass durch Auflösen des Eisens in H_2SO_3 sich H_2SO_2 bildet und aus dieser durch Umsetzung erst $H_2S_2O_3$, bez. deren Eisensalz entsteht.

Nur ganz nebenbei sei noch erwähnt, das Riesler-Beunat (Pogg. 116, 470) eine ganz andere Ansicht über die Einwirkung von Eisen auf H_2SO_3 aufgestellt hat. Darnach soll sich durch den Wasserstoff im stat. nasc. aus der schwefligen Säure H_2S und aus diesem und weiterer schwefliger Säure Pentathionsäure bilden, welche dann weitere Umsetzungen erleidet. (Siehe Gmelin-Kraut I [2], S. 175.) Ob diese Ansicht (theilweise vielleicht!) richtig ist, habe ich nicht untersucht, die Hauptmenge der sich bildenden Säure aber ist jedenfalls unterschwefliger Säure = H_2SO_2 .

Durch vorstehende Zeilen soll die fleissige Arbeit Lange's keineswegs in ihrem Werthe herabgesetzt werden; es war nur mein Bestreben, einen kleinen Irrthum, welcher sich meiner Ansicht nach eingeschlichen hat, zu beseitigen. Technisch wichtig ist es insbesondere, dass nach Lange's Versuchen das flüssige Schwefeldioxyd überhaupt nur etwa 1. Proc. Wasser zu lösen vermag, und dass der Angriff der wasserhaltigen Säure erst bei etwa 70° erfolgt.

Przibram, April 1899. Dr. Aug. Harpf.

Über geachte Saccharimeter.

Von

Dr. H. Claassen.

Unter dieser Überschrift veröffentlicht Herr Dr. Weinstein S. 369 d. Zeitschr. einen Artikel, in welchem er auf eine Anlegenheit zurückkommt, die vor einiger

Zeit in Zeitschriften der Zuckerindustrie erörtert wurde. Da die Darstellungen Weinstein's, soweit ich in Frage komme, einseitig sind, so muss ich zunächst die That-sachen, wie sie wirklich vorliegen, kurz erwähnen. Als im Jahre 1897 die Bestimmungen über die Aichung von Saccharimetern erschienen waren, bezog ich von einer Berliner Firma solche geachten Spindeln. Beim Vergleich der Spindelungen mit den piknometrischen Bestimmungen zeigte es sich aber, dass die letzteren stets niedrigere Zahlen ergaben. Selbstverständlich wurden die Spindeln vor dem Gebrauch in der üblichen Weise mit Alkohol und Wasser abgespült und an einem reinen Tuch abgetrocknet. Die Versuche ergaben z. B. Folgendes:

Grade Brix		
durch Spindelung	piknometrisch	Unterschied
21,8	21,4	0,4
48,0	47,75	0,25
55,45	55,25	0,2

Da die Bezugsfirma keinen Aufschluss über diese Unterschiede geben konnte, wandte ich mich an Herrn Prof. Dr. Herzfeld, den Vorsteher des Laboratoriums des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie, welcher in allen solchen Fragen der officielle Rathgeber unserer Industrie ist. In diesem Laboratorium wurden nun genau dieselben Differenzen, wie bei uns, gefundene. Darauf setzte sich das Laboratorium mit der Aichungscommission in Verbindung und diese verlangte nun, dass die Saccharimeter einer sehr sorgfältigen Reinigung mittels ammoniakhaltigen Alkohols vor dem Gebrauch unterzogen werden sollten. Aber auch nach Befolgung dieser Vorschrift fand das Laboratorium noch Differenzen gegenüber den piknometrischen Bestimmungen und erst als mechanische Mittel (feinste Kieselguhr) dazu angewandt wurden, waren die Resultate übereinstimmend. Wurden aber die so gereinigten Spindeln für verschiedene Zuckerslösungen nach einander angewandt, indem sie nach jeder Spindelung nur in der üblichen Weise gereinigt wurden, so traten die Unterschiede wieder auf.

Aus dieser richtigen Darstellung der Vorgesichte des Streites wird man nun ersehen:

1. dass in unserem Laboratorium keine unsauberer Saccharimeter benutzt werden,
2. dass unsere Versuche mit den in üblicher Weise gereinigten Spindeln stets übereinstimmende Resultate ergaben,
3. dass die Differenzen nicht nur bei dünnen Lösungen, wo sie allerdings ver-

hältnissmässig grössere Fehler verursachen, sondern auch bei concentrirteren auftreten,

4. dass in dem Vereinslaboratorium zunächst immer dieselben Resultate gefunden wurden, wie bei uns,

5. dass nach der von der Aichungscommission angegebenen Reinigung durchaus nicht übereinstimmende Zahlen gefunden wurden.

Der Begriff der Reinheit eines Saccharimeters lässt sich demnach nicht feststellen. Die Aichungscommission kann nun zwar sagen: in der Weise sind die Spindeln vor der Aichung gereinigt und so müssen sie auch später vor jeder Anwendung gereinigt werden, aber Herr Dr. Weinstein kann niemals mit Recht behaupten, dass diese Vorschriften die absolute Reinheit der Spindeln erzielen lassen.

Thatsache ist nun ferner, dass die in üblicher Weise gereinigten Spindeln bei verschiedenen Versuchen mit derselben Lösung stets dieselben Zahlen ergeben, jedenfalls solche Zahlen, die für die Praxis übereinstimmen.

Damit komme ich auf einen Punkt, den Weinstein ganz übersehen zu haben scheint. Saccharimeter werden in der Zuckerindustrie nur für praktische Zwecke angewandt, also nur für solche Untersuchungen, welche sehr schnell ausgeführt werden müssen, damit der Betrieb danach geregelt werden kann. Für wissenschaftliche und genaue Analysen wird kein Chemiker der Zuckerindustrie Spindeln verwenden, sondern stets einen Piknometer nehmen. Machen die Vorschriften der Aichungscommission für den Gebrauch der Spindeln ein schnelles Arbeiten damit unmöglich, so sind die derart geachten Saccharimeter für unsere Industrie unbrauchbar. Die Aichungscommission muss es sich daher nochmals überlegen, ob sie die Aichung den Bedürfnissen der Praxis entsprechend ausführen kann oder will; bleibt sie auf dem Standpunkte, den Herr Dr. Weinstein vertritt, stehen, so sind die so geachten Saccharimeter nur Sonntags-spindeln, wie Herr Dr. Bruhns sie nicht unzutreffend genannt hat; man packt sie dann recht sorgfältig in Watte ein und beruhigt sich mit dem Bewusstsein, geachte Saccharimeter im verschlossenen Kasten zu haben, oder noch besser, man schafft sich solche Saccharimeter überhaupt nicht an.